

**BAZI HİDROJELLERİN VE POLİMER KAPLI  
NANOMANYETİK PARÇACIKLARIN YAPILARININ  
SAXS YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

**STRUCTURAL INVESTIGATION OF SOME  
HYDROGELS AND POLYMER COATED  
NANOMAGNETIC PARTICLES USING SAXS  
METHOD**

**PINAR BATAT**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

olarak hazırlanmıştır.

**2008**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'ında  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Üye (Danışman) :.....  
(Prof. Dr. Semra İDE)

Üye :.....  
(Prof. Dr. Engin KENDİ)

Üye :.....  
(Prof. Dr. Zakir RIZAYEV)

Üye :.....  
(Doç. Dr. Şadan ÖZCAN)

Üye :.....  
(Doç. Dr. Leyla YILDIRIM)

ONAY

Bu tez ...../...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

... /... /2008

Prof. Dr. Erdem YAZGAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Boş sayfa

# BAZI HİDROJELLERİN VE POLİMER KAPLI NANOMANYETİK PARÇACIKLARIN YAPILARININ SAXS YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Pınar Batat

## ÖZ

Küçük Açık X-ışını Saçılması Yöntemi (Small Angle X-ray Scattering, SAXS), nano boyuttaki parçacıkları veya nano boyutta yapılar içeren sistemleri incelemek için uygun bir yöntemdir. Bu tezde teknolojik ve endüstriyel açıdan önemli nano malzemeler olan hidrojeller ve polimer kaplı manyetik çekirdeklerin yapıları, SAXS yöntemi kullanılarak incelenmiştir. SAXS ölçümleri Avusturya, Graz'da IBN (Institute of Biophysics and Nanosystems Research) laboratuvarlarında yapılmıştır.

Akrilamidin metilenbisokraylamide ile çapraz bağlanarak polimerleştirilmesi sonucu elde edilen ve bu yapının üst koluna akrilamid yerine akrilik asit bağlanarak elde edilmiş polimer formunda iki adet hidrojel ve bu hidrojellerin kitosan ile katkılanarak elde edilmiş diğer iki formu incelenmiştir. Kitosan katkılama ile yapıdan oluşan değişikliklerin su tutma kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak kitosanın, jellerin gözenekliliğini artırdığı ve bununla orantılı olarak kitosan katkılı örneklerde su tutma kapasitesinin de arttığı belirlenmiştir. Bu sonuç SEM (Scanning Electron Microscope, Taramalı Elektron Mikroskopu) ölçümleriyle de desteklenmiştir.

Tez kapsamında çalışılan diğer bir nano sistem ise manyetik koloidal nano parçacıklardır. Nano boyutta magnetit ( $Fe_3O_4$ ) parçacıklar çekirdek olarak kullanılarak bunların etrafı Poli(St-co-PEGEEM-co-DMAPM) [poli(stiren/polietilenglikol etiletermetakrilat/ dimetilamino propilmetakrilamid)] terpolimeri ve Poli(St-co-PEGMA-co-DMAPM) [poli(stiren/polietilenglikolmetakrilat/ dimetilamino propilmetakrilat)] terpolimeri ile kaplanmıştır. Polimer kaplı bu iki tür örneğin içerdiği parçacıkların boyutları, şekilleri ve birbirlerine göre göreceli dağılımları v.b. gibi yapısal bilgiler elde edilmiştir. Parçacıkların elipsoid çekirdek-kabuk modelinde yapılandıkları belirlenmiştir. Ayrıca örneklerin DLS (Dynamic Light Scattering, Dinamik Işık Saçılması) ölçümleri de alınarak sonuçlar, SAXS yöntemi ile elde edilen bazı ortak yapısal parametreler için karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** SAXS, Polimer kaplanmış nano parçacıklar, hidrojel.

Danışman: Prof. Dr. Semra İDE, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,  
Fizik Mühendisliği Bölümü

# STRUCTURAL INVESTIGATION OF SOME HYDROGELS AND POLYMER COATED NANOMAGNETIC PARTICLES USING SAXS METHOD

**Pınar Batat**

## **ABSTRACT**

Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) is a suitable method to investigate the systems including nano scale particles and nano scale structures. In this dissertation, hydrogels and polymer coated nanomagnetic particles, both are important technological and industrial nano materials, were investigated by using SAXS technique. SAXS measurements were performed in Austria, Graz, IBN (institute of Biophysics and Nonosystems Research).

Acrylamide based polymers prepared by crosslinking with methylenbisokarylamide. In one of the obtained polymers, acylamid groups were replaced with acrylic acid groups and resulting polymers was containing two different functionalities. Each hydrogels were doped with chitosan and their structures were examined. The effects of chitosan on water absorbing capacity of hydrogels were investigated. As a result, porosity of the hydrogels was increased and simultaneously water absorbing capacity was also increased owing to the existence of chitosan. These results were supported with SEM (Scanning Electron Microscope) measurements.

In this study, nanomagnetic particles were also investigated as another nano system. Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nano cores were coated with Poly(St-co-PEGEEM-co-DMAPM) and Poly(St-co-PEGMA-co-DMAPM). From SAXS results, information about particle size, shape, distance distribution etc. was found. The shape of magnetite nano particles are ellipsoid and polymer coated particles are both well-fitted to ellipsoid core-shell model. In addition to these results DLS (Dynamic Light Scattering) measurements were also performed and common structural parameters were compared.

**Keywords:** SAXS, Polymer coated magnetic nano particles, hydrogels

**Advisor:** Prof.Dr. Semra İDE, Hacettepe University, Faculty of Engineering, Physics Engineering Department

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde,

Sayın tez danışmanım Prof. Dr. Semra İde'ye, çalışmamın sonuca ulaştırılmasında karşılaştığım maddi ve manevi güçlüklerin aşılmasında yardımları ve yol göstericiliği için,

Sayın Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu ve grubuna, tez çalışmasında incelenen hidrojel örneklerini temin ettikleri için,

Sayın Prof. Dr. Erhan Pişkin ve grubuna, tez çalışmasında incelenen polimer kaplanmış manyetik nano parçacıkları temin ettikleri için,

Sayın Prof. Dr. Peter Laggner'e, SAXS deneylerimi gerçekleştirmek üzere IBN (Institute of Biophysics and Nanosystems Research)'de sağladığı araştırma imkanı için,

Dr. Manfred Kriechbaum'a deneylerimi gerçekleştirmem sırasındaki yardımları ve veri değerlendirme aşamasında esirgemediği vakti ve bilgi paylaşımı için,

Prof. Dr. Vural Bütün'e DLS ölçümlerini yapabilmem için Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde sağladığı laboratuvar olanakları için,

Prof. Dr. Sevgi Bayarı'ya fiziğe bakış açımına olan katkısı, yönlendirmesi ve desteği için,

Yusuf Özcan'a temin ettiği bilimsel kaynaklar, bilgi paylaşımı ve yardımları için,

Canım kardeşim Dilara Eker'e ve ailesine manevi destekleri için,

Canım Annem'e manevi desteği ve inancı için,

Canım Babam'a manevi desteği, akademik görüşleri ve inancı için,

içtenlikle teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

## Sayfa

<b>ÖZ</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>iii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b>	<b>iv</b>
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b>	<b>v</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	<b>ix</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>	<b>x</b>
<b>1.GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. X-IŞINI KÜÇÜK AÇI SAÇILMASI (SAXS) İLE İLGİLİ KURAMSAL BİLGİ</b>	<b>3</b>
2.1. X-IŞINLARININ SAÇILMASI .....	3
2.1.1. Tek elektrondan saçılma.....	3
2.1.2. İki elektrondan saçılma.....	7
2.1.3. Bir atomdan saçılma.....	9
2.1.4. Kristal yapıdan saçılma.....	9
2.2. Küçük Açı Saçılması .....	10
2.3. Bir SAXS eğrisinin analizi .....	14
2.3.1 Büyük q bölgesi.....	15
2.3.2. Orta bölge.....	16
2.3.3. Küçük q bölgesi.....	19
<b>3. DENEYSEL YÖNTEMLER</b>	<b>25</b>
3.1. Deneysel Yöntem ile ilgili Kuramsal Bilgi .....	25
3.1.1.Deney düzeneği.....	25
3.1.1.1. X-Işını kaynağı.....	25
3.1.1.2. Kolimator .....	26
3.1.1.3. Örnek bloğu .....	28
3.1.1.4. Algıç.....	28
3.2. Elde Edilen Verilerin Düzeltilmesi .....	28
3.2.1. Yayılma etkisi.....	29
3.2.2. Kolimasyonda yarık uzunluğunun etkisi.....	29
3.2.3. Kolimasyonda yarık genişliğinin etkisi.....	30
3.2.4. Algıç etkisi.....	30
3.2.5. Dalga boyu etkisi.....	31
3.2.6. Fonun çıkarılması.....	32
<b>4. İNCELENEN ÖRNEKLER</b>	<b>33</b>
4.1. Hidrojeller.....	37

4.1.1. Hidrojellerin önemi.....	37
4.1.2. Hidrojellerin hazırlanması.....	39
4.1.2.1. Süper gözenekli hidrojellerin (SPH) hazırlanması.....	39
4.1.2.2. Kitosan katkılı, süper gözenekli iç içe geçmiş hidrojellerin (SPIH) hazırlanması .....	39
4.1.2.3. Çalışılan SPH, SPIH örneklerin ve kitosanın kimyasal yapıları.....	40
4.1.3. Hidrojel örneklerinin yapılarının incelenmesi.....	41
4.1.3.1. SAXS yöntemi ile yapılan analizler .....	41
4.1.3.2. SEM ile yapılmış analizler:.....	50
4.2. Polimer Kaplanmış Manyetik Parçacıklar.....	53
4.2.1. Polimer kaplı manyetik parçacıkların önemi.....	53
4.2.2. Parçacıkların sentezlenmesi.....	53
4.2.3. Polimer kaplı parçacıkların sentezinde kullanılan yöntemler.....	54
4.2.3.1. Beraber çökme (Co-precipitation) yöntemi.....	54
4.2.3.2. Klasik emülsiyon polimerizasyonu (Conventional Emulsion Polymerization) yöntemi .....	55
4.2.4. İncelenen örnekler.....	56
4.2.5. Yapı analizi.....	57
4.2.5.1. SAXS yöntemi ile yapılan analizler .....	57
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>76</b>
<b>6. KAYNAKLAR</b>	<b>82</b>
<b>EKLER</b>	<b>85</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>86</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Gelen X-ışınımı dalgasının tek elektronla etkileşimi .....	3
Şekil 2.2. Gelen ışın, hedef ve $\theta$ ve $\varphi$ 'deki $d\Omega$ katı açısı içinde saçılan demeti gösteren etkileşim geometrisi .....	5
Şekil 2.3. Gelen X-ışınının tek elektronla etkileşmesi sırasında $\psi$ açısının değişmesi .....	6
Şekil 2.4. İki elektronlu bir sistemden saçılma .....	7
Şekil 2.5. Saçılma vektörü ve dalga vektörleri arasındaki ilişki .....	8
Şekil 2.6. SAXS eğrisinin analizi .....	15
Şekil 2.7. Silindir şeklinde bir parçacık için vektörlerin gösterimi .....	18
Şekil 2.8. Dört parçacıklı bir sistem için dört eşit, iki daha uzun dağılımın $p(r)$ ile gösterimi .....	21
Şekil 3.1: Laboratuvar tipi SAXS Kamerası Şeması .....	25
Şekil 3.2: $B_1$ , $B_2$ bloklar, E kenar, (P) gelen ışın görünüşü, (PS) gelen ışın durdurucusu, (PR) geliş düzlemi .....	26
Şekil 3.3: Çizgi Kolimator .....	27
Şekil 3.4: Örnek tutacağı ve örnek bloğu .....	28
Şekil 3.5: Yarık düzleminin saçılma sırasındaki geometrisi .....	30
Şekil 3.6: Verilerin düzenlenmesi sürecinin şeması .....	32
Şekil 4.1. System3 (çizgi kolimator) .....	33
Şekil 4.2. S3-MICRO (point focus) .....	33
Şekil 4.3: Vortex .....	34
Şekil 4.4: Kimyasallar, manyetik karıştırıcı, ultrasonik banyo .....	34
Şekil 4.5: Deney tüpleri .....	35
Şekil 4.6: Multipipet ve örnek tüpleri .....	35
Şekil 4.7: Multipipetler .....	36
Şekil 4.8: Hassas terazi .....	36
Şekil 4.9. Çapraz bağlı poli(AAm)/MBA makromoleküllerinin kimyasal yapısı .....	40
(AAm SPH) .....	40
Şekil 4.10. Çapraz bağlı poli(AAm-co-AA)/MBA makromoleküllerinin kimyasal yapısı (AAm-co-AA SPH) .....	40
Şekil 4.11. Kitosan, Poli(1,4- $\beta$ -D glukopiranosamin) makromolekülünün kimyasal yapısı .....	41
Şekil 4.12: SPH ve SPIH örneklerin küçük açı X-ışını saçılması eğrileri .....	42
Şekil 4.13: Aynı birim hacimde farklı gözeneklerin durumu .....	43
Şekil 4.14: AAm SPH için $\log l(q)$ - $\log q$ grafiği .....	44
Şekil 4.15: AAm/CH SPIH için $\log l(q)$ - $\log q$ grafiği .....	45
Şekil 4.16: AAm-co-AA SPH için $\log l(q)$ - $\log q$ grafiği .....	45
Şekil 4.17: AAm-co-AA/CH SPIH için $\log l$ - $\log q$ grafiği .....	45
Şekil 4.18: AAm SPH için Freltoft form faktörüne göre uyuşum grafiği .....	47
Şekil 4.19: AAm-co-AA SPH için Freltoft form faktörüne göre uyuşum grafiği .....	47
Şekil 4.20: AAm/CH SPIH için Freltoft form faktörüne göre uyuşum grafiği .....	47
Şekil 4.21: AAm-co-AA/CH SPIH için Freltoft form faktörüne göre uyuşum grafiği .....	48
Şekil 4.22: AAm SPH için DAB fonksiyonuna göre uyuşum grafiği .....	49
Şekil 4.23: AAm-co-AA SPH için DAB fonksiyonuna göre uyuşum grafiği .....	49
Şekil 4.24: AAm/CH SPIH için DAB fonksiyonuna göre uyuşum grafiği .....	49

Şekil 4.25: AAm-co-AA SPIH için DAB fonksiyonuna göre uyuşum grafiği .....	50
Şekil 4.26: AAm SPH (100 µm EHT=15 kV, WD=35 mm, Mag x 60) .....	50
Şekil 4.27: AAm/CH SPIH (100 µm EHT=15 kV, WD=37 mm, Mag x 62 ) .....	51
Şekil 4.28: AAm-co-AA SPH (100 µm EHT=15 kV, WD=35 mm, Mag x 110) .....	51
Şekil 4.29: AAm-co-AA/CH SPIH (100 µm EHT=15 kV, WD=37 mm, Mag x 125) .....	52
Şekil 4.30: Beraber çökeltme yöntemi deneysel düzeneği .....	55
Şekil 4.31: Klasik polimerizasyon işlemi .....	55
Şekil 4.32: PEG-EEM terpolimerinin kimyasal yapısı .....	56
Şekil 4.33: PEG-MA terpolimerinin kimyasal yapısı .....	57
Şekil 4.34: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> çekirdeğinin saçılma eğrisi .....	58
Şekil 4.35: EEM için saçılma eğrisi .....	58
Şekil 4.36: MA için saçılma eğrisi .....	59
Şekil 4.37: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> çekirdeğinin Guinier grafiği .....	60
Şekil 4.38: EEM için Guinier grafiği .....	60
Şekil 4.39: MA için Guinier grafiği .....	61
Şekil 4.40: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> çekirdeğinin Porod grafiği .....	62
Şekil 4-41: EEM için Porod grafiği .....	63
Şekil 4.42: MA için Porod grafiği .....	63
Şekil 4.43: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> çekirdeğinin elipsoid model ile uyum grafiği .....	65
Şekil 4.44: Çekirdek için hesaplanan değerlere göre model yapı .....	65
Şekil 4.45: EEM için saçılma uyum grafiği .....	67
Şekil 4.46: EEM için hesaplanan değerlere göre model yapı .....	68
Şekil 4.47: MA kaplı manyetik çekirdeklerin saçılma uyum grafiği .....	68
Şekil 4.48: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nano-parçacıklarının saçılma verisinin monodisperse bir sistem olarak saçılma eğrisiyle uyuşum grafiği .....	69
Şekil 4.49: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nano-parçacıklarının görelî konum dağılım fonksiyonu .....	70
Şekil 4.50: EEM nano-parçacıklarının saçılma verisinin monodisperse bir sistem olarak saçılma eğrisiyle uyum grafiği .....	70
Şekil 4.51: EEM nano-parçacıklarının konum dağılım fonksiyonu .....	71
Şekil 4.52: MA nano-parçacıklarının saçılma verisinin monodisperse bir sistem olarak saçılma eğrisiyle uyum grafiği .....	71
Şekil 4.53: MA nano-parçacıklarının görelî konum dağılım fonksiyonu .....	72
Şekil 4.54: DLS-SLS: ALV \ CGS 3 Compact Goniometer System .....	72
Şekil 4.55: PEG-EEM polimeri .....	74
Şekil 4.56: PEG-MA polimeri .....	74
Şekil 4.57: MA nano-parçacıklar .....	74
Şekil 4.58: EEM nano-parçacıklar .....	75
Şekil 4.59: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nano-parçacıkları .....	75

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge-4.1: SAXS analizi sonucunda elde edilen yapısal parametreler .....	49
Çizelge 4.2. Süpergözenekli Hidrojellerin yapısal özellikleri (SPH ve SPIH) .....	52
Çizelge 4.3: DLS ve Zeta Sizer ile ölçülen nano oluşum yarıçapları .....	73

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SAXS	(Small Angle X-ray Scattering) Küçük Açılı X-Işını Saçılması
SWAXS	(Small and Wide Angle X-ray Scattering) Küçük ve Geniş Açılı X-Işını Saçılması
SANS	(Small Angle Neutron Scattering) Küçük Açılı Nötron Saçılması
SEM	(Scanning Electron Microscope) Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	(Transmission Electron Microscope) Tünellemeli Elektron Mikroskobu
DLS	(Dynamic Light Scattering) Dinamik Işık Saçılması
I	Işınım şiddeti
$2\theta$	Saçılma açısı
q	Saçılma vektörü
E	Elektrik alan
$R_g$	Jirasyon yarıçapı
$\lambda$	Dalga boyu
$\rho$	Elektron yoğunluğu
$\epsilon_0$	Boş uzayın elektriksel geçirgenliği
e	Elektron yükü
Z	Atom sayısı
$a_x(t)$	x yönünde t anındaki ivme
c	Işık hızı
m	Elektron kütlesi
k	Dalga sayısı
$\vec{R}_n$	Örgü vektörü
$\vec{r}_j$	Atomların örgüde bulunan bir referans atomuna göre konumları
$\tilde{\rho}^2(\vec{r})$	Aralarında r kadar uzaklık bulunan her bir elektron çiftinin ters uzayda gösterdiği noktaların yoğunluğu

$A(a)$	Saçılma genliği
$f_0$	Atomik form faktörü
$\sigma$	Tesir kesiti
$\Delta\Omega$	Katı açđ elemanı
$\mu$	Çizgisel soğurma katsayısı
$\eta$	Elektron yoğunluğundaki dalgalanma
$\gamma(r)$	r komşuluğunda bulunan elektronlar
Q	Değişmez (invariant)
S	Yüzey alanı
V	Hacim
$S_i$	İç ara yüzey alanı
$P(q)$	Form faktörü
$S(q)$	Yapı faktörü
N	Tanecik sayısı
M	Segment sayısı
K	Bağ sayısı
T	Tabaklalı yapının kalınlığı
$l_c$	Korelasyon uzunluğu
L	İnce çubuğun uzunluğu
a	İnce çubuğun kesit alanı
$p(r)$	Uzaklık dağınım fonksiyonu
SPH	(Superporous Hydrogel) Süper gözenekli hidrojel
SPIH	(Superporous Interpenetrating Hydrogel) Süper gözenekli iç içe geçmiş hidrojel
k.b.	keyfi birim

## 1.GİRİŞ

Nano kelime olarak, herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri anlamına gelmektedir. Nano yapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10–100 atomluk sistemlere ( $10^{-9}$  metre boyutunda büyüklüklere) karşılık gelmektedirler. Bu boyutlardaki yapıların fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla daha farklı ve teknolojik uygulamalar için daha yararlı özellikler gözlemlenmektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji şemsiyesi altında yapılan bu tür çalışmalar son 10 seneden beri dünya ülkelerinin sivil-askeri bilim ve teknoloji stratejilerini belirler hale gelmiştir. Nano-ölçek seviyesinde yapılar içeren malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup birçok üstün özelliğe ve yararlı sonuca neden olmaktadır. Örneğin, nano boyutta müdahale edilmiş malzemenin iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil, kesikli olarak tarif edilebilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik kuramla değil kuantum fiziği ile açıklanabilmektedir. Günümüzde maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, teknolojik uygulamaya yönelik nano ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün hale gelmiştir. Bütün bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer kabul edilen bilimsel ve teknolojik açıdan önemli bir devrim olarak kabul edilmektedir. Böylece, atom ve moleküller ile yapıyı kontrol altına alarak tek molekülden oluşan transistor ve elektronik aygıtlar bile yapılabilmektedir. Bu tür çalışmalarda dünyada birçok araştırma grubu aktif olarak çalışmakta ve gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay, biyoloji, gıda, tıp, ilâç bilimi ve arkeoloji gibi bilim dallarını ortak arakesitte buluşturmaktadır.

Nano boyuttaki sistemleri üretmenin yanında bu sistemlerin karakterizasyonu da önemlidir. Sadece yapı analizleri yapılmakla kalmayıp sistemlerin dinamik davranışlarının da analiz edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, TEM (Tünellemeli Elektron Mikroskobu), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) gibi görüntüleme yöntemlerinin yanında yapıyı daha ayrıntılı görebilmek için X-ışınlarının ve nötronların kullanımı ile SAXS (Küçük Açık X-ışını Saçılması) ve SANS (Küçük Açık Nötron Saçılması) gibi saçılma yöntemleri de önem kazanmıştır. Bu yöntem bir

çok alanda üretilen nano malzemenin incelemesinde imkan sağlar. Toz, kristalin örneklerin yanı sıra kolloid çözeltiler, polimerler, biyolojik moleküller incelenebilir.

Bu tez kapsamında polimerle kaplanmış manyetik nano boyutlu çekirdekler ve gözenek boyutları nanometre mertebesinde olan hidrojeller SAXS yöntemiyle incelenmiştir.

Manyetik çekirdekler güdümlü ilaç yapımında ve hastalık teşhisinde kullanılması planlanan malzemelerdir. Vücut içerisinde zehirleyici etki oluşturmaması için polimerle kaplanarak bu sorun giderilmektedir. Çekirdekler, tıbbi uygulamalarda dış manyetik alanla kolayca yönlendirilebilmekte, hasta hücreleri yaydıkları ısıyla yok edebilmekte, tıkanıklıkları açabilmekte ve teşhiste görüntüleme için kolaylık sağlayabilmektedir. Bu nedenle üretilen çekirdeklerin boyutları, boyut dağılımları, taneciklerin şekillenimleri, belirli bir hacimde gösterdikleri oluşum formları, sistemi oluşturan taneciklerin birbirlerine olan mesafelerinin dağılımları, kapladıkları hacim gibi bilgiler önem taşımaktadır. SAXS analizleri ile bu tür yapısal bilgilere ulaşmak mümkündür. Ayrıca malzemenin tamamı ile ilgili bilgi vermesi görüntüleme yöntemi SEM ve TEM'e göre daha avantajlı olmasına yol açmaktadır. Örnekler Dinamik Işık Saçılması (DLS) yöntemiyle de incelenerek nano boyutlarla ilgili bulguların SAXS yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması sağlanmıştır.

İncelenen diğer örnekler ise hidrojellerdir. Hidrojeller çapraz bağlı gözenekli polimer yapılardır. Yüksek su tutma kapasiteleri vardır. Bu nedenle ameliyatlarda vücut sıvılarının uzaklaştırılması, çocuk bezlerinde sıvı emiciliğinin sağlanması v.b. alanlarda kullanılabilir.

SAXS yöntemiyle hidrojel yapıların gözeneklerini incelemek için iki farklı hidrojel kullanılmıştır. Bu iki jel kitosan maddesiyle katkılanarak gözenekli yapıdaki farklılıklar incelenmiştir. Bulgular SEM ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

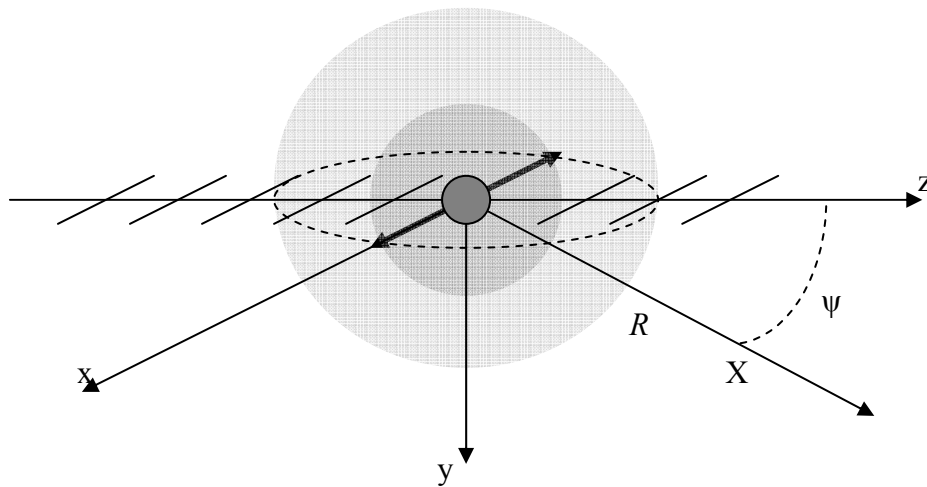
## 2. X-IŞINI KÜÇÜK AÇI SAÇILMASI (SAXS) İLE İLGİLİ KURAMSAL BİLGİ

### 2.1. X-IŞINLARININ SAÇILMASI

Bir yapının analizi en derinlemesine X-ışını, nötron ve elektron kırınımı yöntemleriyle gerçekleştirilebilir. Bu yöntemlerde temel olarak aynı kırınım prensipleri geçerlidir. Kırınım, parçacıklardan belirli doğrultularda saçılan dalgaların girişimiyle gerçekleşir. İncelenecek örnek üzerine düşürülen X-ışını maddedeki elektronlarla etkileşecektir. Elektronlardan saçılan dalgaların genlikleri toplanarak saçılan ışının şiddetine ulaşılır. Tüm maddeyi ele aldığımızda, göz önünde bulundurduğumuz gereken elektron sayısı çok fazla olacaktır. Bu yüzden bir takım yaklaşımlar yapılır. Adım adım bu yaklaşımları ve saçılma olayını inceleyebilmek için öncelikle tek elektrondan saçılma ile işe başlanacaktır.

#### 2.1.1. Tek elektrondan saçılma

Bir X-ışını demeti bir elektronla etkileştiği zaman, elektron X-ışınının elektrik alanı etkisiyle titreşmeye başlar ve bir dipol kaynak gibi dalga yayar. Eğer gelen X-ışını polarize değilse o zaman elektronun titreşimi dairesel olacaktır. Olayı daha basitleştirmek için gelen ışının polarize olmadığı varsayalım. Böylece elektron Şekil 2.1'deki gibi düzlemsel olarak titreşecektir. Gözlemci, elektrondan  $R$  kadar uzaktaki bir  $X$  noktasında olsun (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Gelen X-ışınımı dalgasının tek elektrondan etkileşimi

Klasik yaklaşıma göre elektronun yaydığı X-ışınının şiddeti elektrik alanının karesiyle doğru orantılı olacaktır. Elektrik alanın büyüklüğü  $1/R$  ile orantılı olarak azalacak,  $e$  elektrik yüküyle ve gözlemcinin gördüğü  $a_x(t')$  ivmesiyle doğru orantılı olacaktır. SI birim sistemine göre gerekli düzenlemeler yapılırsa yayımlanan ışının elektrik alanı eşitlik (2.1)'deki gibi olacaktır:

$$E_{saç}(R,t) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} a_x(t') \quad (2.1)$$

Işık sabit  $c$  hızıyla yol aldığı için olayın gerçekleştiği an ile gözlem yapılan zaman arasında

$t' = t - \left(\frac{R}{c}\right)$  kadar süre geçecektir. Gözlemcinin konumuyla ilgilenilirse:  $\psi = \frac{\pi}{2}$ 'de gözlemci ivmelenmeyi göremez.  $\psi = 0$ 'da ivmelenmeyi en büyük genlikle görür. Yani ivme  $\cos\psi$  ile değişir. İvme ifadesi daha açık yazılarak eşitlik (2.1)'deki yerine yerleştirilirse,

$$a_x(t') = \frac{-e}{m} E_{x0} e^{-i\omega t'} \cos\psi = \frac{-e}{m} E_{gelen} e^{i\omega\left(\frac{R}{c}\right)} \cos\psi \quad (2.2)$$

$$E_{gelen} = E_{x0} e^{-i\omega t} \quad (2.3)$$

$$E_{saç}(R,t) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \frac{-e}{m} E_{gelen} e^{i\omega\left(\frac{R}{c}\right)} \cos\psi \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir.

Buradan saçılan ve gelen ışınların genlikleri oranı  $k = \frac{W}{c}$  olmak üzere

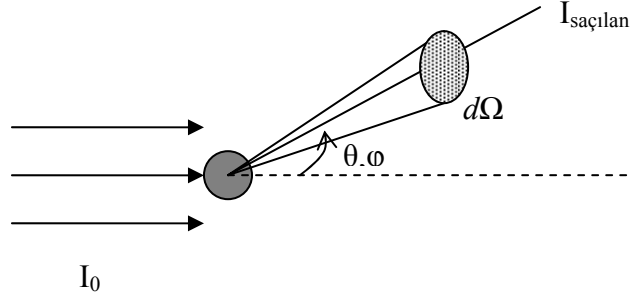
$$\frac{E_{saç}(R,t)}{E_{gelen}} = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \right) \frac{e^{ikR}}{R} \cos\psi \quad (2.5)$$

şeklinde bulunur. Burada parantez içindeki ifade bir elektronun saçıcılığının ifadesi olan Thomson saçılma uzunluğudur.

$$r_0 = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) = 2,82 \times 10^{-5} \text{ \AA} \quad (2.6)$$

değerindedir. [Dyson, 1973].

X-ışını algıçları üzerlerine düşen fotonları algılamaya ve bağlı oldukları sayaç sistemi ile de onları saymaya çalışırlar. Algıçlar yalnızca küçük bir  $d\Omega$  katı açısındaki fotonları sayarlar. Dolayısıyla fotonların örnekle etkileşiminin bağıl olasılığı tesir kesiti ( $\sigma$ ) olmak üzere, bunun yalnızca küçük bir  $d\sigma$  kesri elde edilir. Kaydedilen ışın şiddeti algıç tarafından saniyede sayılan foton sayısıdır. Gelen  $I_0$  ışınımının gördüğü tesir kesiti  $A_0$  ve saçılan ışının tesir kesiti  $\Delta\Omega$  katı açı olmak üzere-  $R^2\Delta\Omega$  ifadesi ile verilir.



Şekil 2.2. Gelen ışın, hedef ve  $\theta$  ve  $\varphi$ 'deki  $d\Omega$  katı açısı içinde saçılan demeti gösteren etkileşim geometrisi

$$\sigma = \frac{I_{saç}}{I_0} = \frac{|E_{saç}|^2 R^2 \Delta\Omega}{|E_{gelen}|^2 A_0} \quad (2.7)$$

yazılabilir.  $I_{saç}$  teriminin tesir kesit alanlara ve gelen ışına göre normalize edilmesiyle yeni bir kavram ortaya çıkar. Bu kavram diferansiyel kesit alanı olarak bilinir (eşitlik (2.8)).

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{I_{saç}}{(I_0 / A_0) \Delta\Omega} = \frac{|E_{saç}|^2 R^2}{|E_{gelen}|^2} = r_0^2 \cos^2 \psi \quad (2.8)$$

Toplam kesit bu ifadenin tüm olası açılar üzerinden integre edilmesiyle bulunur.

$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  olmak üzere

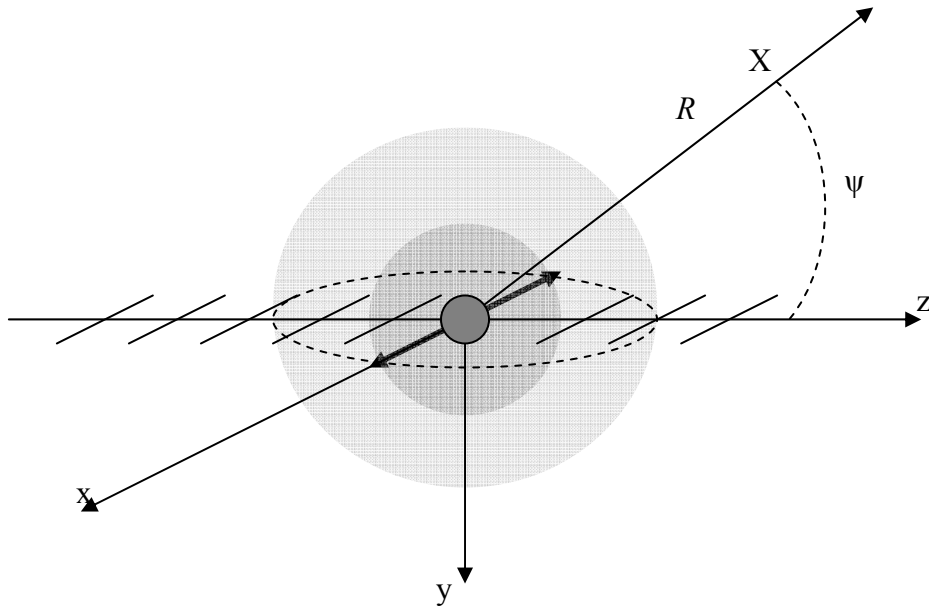
$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

integralinin sonucu olarak

$$\sigma_T = \left(\frac{8\pi}{3}\right)r_0^2 = 0.665 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 = 0.665 \text{ barn} \quad (2.9)$$

olarak hesaplanır [Krane, 1998].

Klasik yaklaşımda serbest elektrondan saçılma olayı için tesir kesiti (hem diferansiyel hem toplam) her zaman sabittir, enerjiden bağımsızdır.



Şekil 2.3. Gelen X-Işınının tek elektronla etkileşmesi sırasında  $\psi$  açısının değişmesi

Önceki açıklamalarda gelen ışın, gözlemci ve saçılan ışın aynı düzlemde farz edilerek bir yaklaşım yapılmıştı. Açının Şekil 2.3' deki gibi değiştiği düşünülürse:

$$|E_{saç}|^2 = \left(\frac{r_0^2}{R^2}\right)(E_{y_0}^2 + E_{x_0}^2 \cos^2 \psi) \quad (2.10)$$

yazılır.

Kutuplanmamış bir kaynak için  $E_0$ , x-y düzleminde her noktada eşit olasılıkla titreşebilir. Ortalama değer,

$$\langle E_0^2 \rangle = \langle E_{x_0}^2 \rangle + \langle E_{y_0}^2 \rangle \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilip, x ve y yönlerinde eşit olasılıkla bulunulduğu düşünülürse;

$$\frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle = \langle E_{x_0}^2 \rangle = \langle E_{y_0}^2 \rangle \quad (2.12)$$

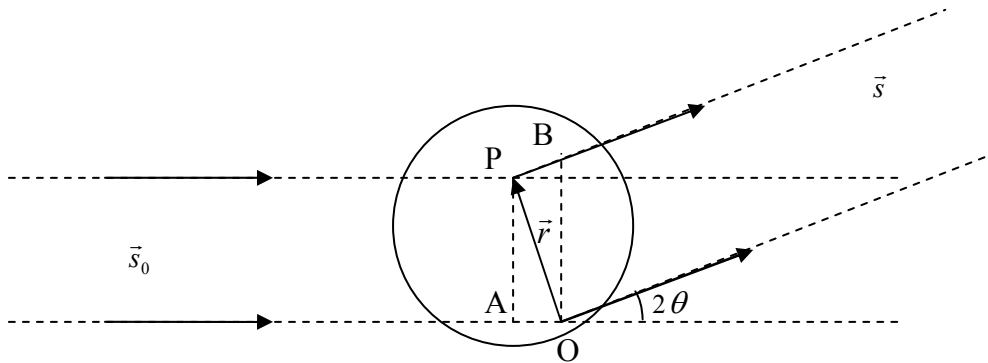
buna göre eşitlik (2.10) yeniden düzenlenerek eşitlik (2.13) elde edilebilir.

$$|E_{saç}|^2 = \left( \frac{r_0^2}{R^2} \right) \langle E_0^2 \rangle \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \psi) \quad (2.13)$$

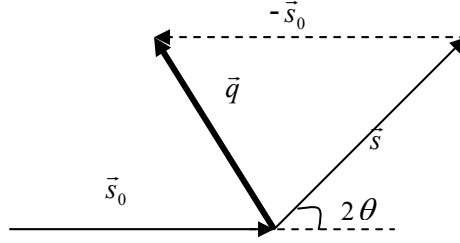
Burada  $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \psi)$  ifadesi kutuplanma faktörüdür. Bu faktör sinkrotronda yatay düzlemde 1, düşey düzlemde  $\cos^2 \psi$  değerini alır [Als-Nielsen, 2001].

### 2.1.2. İki elektrondan saçılma

Saçılma deneyleri maddenin yapısını tayin etme amacı ile gerçekleştirilir. Tek elektrondan saçılma yapı hakkında bilgi vermez çünkü bir tek elektron ile bir yapı tanımı (içyapısı haricinde) anlamsız olur. Yapı belirlemede incelenebilecek en basit birim iki elektronsuz bir sistemdir. Şekil 2.4'teki gibi biri orijinde, diğeri orijinden  $r$  kadar uzakta olan iki elektronsuz bir sistemden saçılma durumunu inceleyelim.



Şekil 2.4. İki elektronsuz bir sistemden saçılma



Şekil 2.5. Saçılma vektörü ve dalga vektörleri arasındaki ilişki

$\vec{s}_0$  gelen ışının dalga vektörü ve  $\vec{s}$  saçılan ışının dalga vektörü olmak üzere ikisi arasındaki fark  $q$  saçılma vektörü ile verilir. Esnek saçılma dikkate alındığında saçılma vektörü,

$$\vec{q} = \vec{s} - \vec{s}_0 \quad (2.14)$$

şeklinde, vektörün büyüklüğü ise  $|\vec{s}| = \frac{2\pi}{\lambda}$  olmak üzere,

$$|\vec{q}| = 2|\vec{s}|\sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \quad (2.15)$$

eşitliği ile gösterilir.

Saçılma genliği ( $A(q)$ ), bu iki elektrondan saçılan dalgaların süperpozisyonu gereğince toplanarak bulunur.

$$A(q) = -r_0(1 + e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}) \quad (2.16)$$

Bu denklemde parantez içindeki 1 sayısı orijindeki elektrondan gelen katkıyı, diğer terim ise  $r$  kadar uzaklıktaki elektrondan gelen katkıyı göstermektedir. Saçılma şiddeti genliğin karmaşık eşleniğiyle çarpımıdır.

$$\begin{aligned} I(q) &= A(q)A(q)^* = r_0^2(1 + e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}})(1 + e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}) \\ &= 2r_0^2[1 + \cos(\vec{q}\cdot\vec{r})] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Buradan  $q$ 'nın fonksiyonu olarak şiddet ifadesi ( $I(q)$ ) grafiğe geçirilecek olursa ve  $r$  uzayına dönüşüm yapılırsa iki elektronlu yapı hakkında istenilen bilgiye ulaşılmış olunur.

### 2.1.3. Bir atomdan saçılma

Klasik kurama göre atomik elektronlar, çekirdeğin etrafını sarmış  $\rho(r)$  yoğunluklu bulutlar olarak kabul edilirler. Çekirdekten  $r$  uzaklıkta  $dr$  hacim elemanı içindeki toplam elektron yükü  $-e\rho(r)dr$  dir. Tüm atom hacmi için toplam alınırsa sonuçta atomdaki elektron sayısı olan  $Z$ 'ye ulaşılır. Net elektron yükü bir atom için  $Ze$  olacaktır. Saçılma genliğini tanımlamak için faz faktörü de hesaba katılır.

$$f_0(q) = \int \rho(r) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} dr \quad (2.18)$$

Burada  $f_0$  atomik form faktörüdür.

$q \rightarrow 0$  limitinde gelen dalga ile saçılan dalga arasındaki faz farkı küçük olur. Tüm saçıcılardan gelen katkılar toplanacağı için  $f_0(q=0)=Z$  olur. Bu durumda dalgalar birbirini güçlendirerek sıfır saçılma açısında saçılma şiddeti en büyük değere ulaşır.

$q \rightarrow \infty$  limitinde faz farkı büyür ve saçıcılardan gelen katkılar arasında yıkıcı girişim gözlenir,  $f_0(q \rightarrow \infty)=0$  olur.

Saçılma şiddeti

$I(q) = f_0^* \cdot f_0$  şeklinde atomik saçılma faktörünün karmaşık eşleniğiyle çarpılmasıyla bulunur.

### 2.1.4. Kristal yapıdan saçılma

Atom, molekül veya atom ve molekül gruplarının uzayda üç boyutta periyodik olarak düzenlenerek birikmiş hallerine kristal denir. X-Işını demeti kristal üzerine düşünce atomlar tarafından saçılmaya uğratılır. Kırınım olayı da temelde, X-

ışınlarının elektronlardan saçılması ile gerçekleşir [Kabak, 2004]. Saçılan ışınların yapıcı veya yıkıcı girişimiyle kırınım desenleri gözlenir. Yapıcı girişim, yansıma koşulu  $n\lambda = 2d \sin \theta$  sağlandığında gerçekleşir. Bu koşul, gelen ışın ile yansımaya uğrayan ışın arasındaki yol farkı ( $2d \sin \theta$ ) dalga boyunun tam katları ( $n\lambda$ ) ile ifade edildiğinde yapıcı girişime karşılık gelir.

Burada  $n$  tam sayı,  $d$  düzlemler arası uzaklık,  $\theta$  ise Bragg saçılma açısının yarısıdır.

Saçılma olayı temelde elektronlardan olduğuna göre saçılan dalgaların genlikleri aynı olacaktır. O zaman şiddetteki farklılığa sadece faz farklılığı sebep olacaktır. Çıkarımda faz için  $\varphi = \vec{q} \cdot \vec{r}$  ifadesi bulundu. Bunun anlamı faz sadece  $q$  ve  $r$  niceliklerine bağlıdır demektir. Öyleyse  $q$  vektörüne dik bir düzlem üzerindeki tüm noktaların fazları eşittir. Kırınım, bu durum göz önüne alınarak, bir düzlemler setinden yansıma olarak tanımlanmıştır.

Kristal yapıdan saçılma genliğini yazabilmemiz için öncelikle kristal yapıyı bilmemiz gerekir.  $\vec{R}_n$  örgü vektörü ve  $\vec{r}_j$  atomların örgüde bulunan bir referans atomuna göre konumlarını tanımlamak üzere saçılma genliği şöyle yazılabilir.

$$F^c(q) = \sum_{r_j} f_j(q) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \sum_{R_n} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \quad (2.19)$$

Burada ilk terim atomik saçılma faktörü, ikinci terim ise tüm örgü üzerinden alınan toplamdır. Şiddet, yapı faktörü olarak tanımlanan eşitlik (2.19)'un karmaşık eşleniğiyle çarpımı sonucu elde edilir [Als-Nielsen, 2001].

Günümüzde yapıları bilinen maddelerin molekül ve kristal yapıları %95 X-ışınları kırınımı yöntemi ile bulunmuştur.

## 2.2. Küçük Açılı Saçılması

Küçük kristaller içeren ya da kısa mesafeli düzenli yapıları kapsayan maddelere kristalin maddeler denir. X-ışınlarının kristalin yapılardan kırınımının en basit ifadesi  $\lambda = 2d \sin \theta$  olarak bilinen birinci mertebeden Bragg yansıması ile verilir.  $\theta$

kırınım açısı, örgü düzlemlerinin arasındaki mesafeyle (d) ters orantılı olarak değişir. Küçük kristal yapılarda, örgü düzlemleri arasındaki uzaklık X-ışını dalga boyu mertebesinde. Bu durumda kırınım deneyleri ile molekül ve kristal yapı hakkında bilgi edinilebilir. Bu deneylerde büyük saçılma açılarındaki ( $\theta > 5^\circ$ ) kırınım verilerinden yararlanılır.

Küçük açı X-ışını saçılımı ise atom içi mesafelerin onlarca veya yüzlerce katı mesafede düzenli yapılar içeren malzemelerin yapı analizine gereksinim duyulduğunda kullanılmaktadır. Bu mesafelere sahip yapılar, nanometre mertebesinde oluşumlar içeren örnekler, bazı mineraller, karmaşık moleküller, polimerler ve proteinlerdir. Örnek verilirse,  $\text{CuK}_\alpha$  ışınının dalga boyu 1,54 Å'dur. Bu ışın kullanılarak 100 Å'luk bir mesafe algılanacaksa kırınım açısı  $\theta = 0,45^\circ$  olur.

1000 Å'luk bir periyoda sahip düzenli yapılar için çalışılacak açı  $\theta = 0,045^\circ$  civarındadır.

Bu, daha uzun dalga boylu X-ışınları kullanırsak daha da uzun mesafeli yapıları inceleyebiliriz anlamına gelmez. Uzun dalga boylu X-ışınları daha az enerjili olduklarından büyük ölçüde madde tarafından soğurulur. Bu durum sadece kırınımı güçleştirmekle kalmaz, hem de yansıyan ışının şiddetini azaltır. Bu nedenle saçılma ve kırınım deneylerinde, dalga boyu 2Å civarında olan X-ışını kullanılır. Bunun yukarısı morötesi ışınımına karşılık gelir [Guinier, 1955].

Küçük açı saçılımı düzensiz yapılar, sıvı örnekler, sulu çözeltiler v.b. gibi örneklerle çalışma imkânı verir. Algılamada elektron yoğunluklarının farklılığından yararlanır. Gelen ışın maddeyi oluşturan elektronların yoğunluklarına göre saçılır.  $r$  konumunda  $dV$  hacim elemanının elektron yoğunluğu  $\rho(r)$  olsun. Saçılan ışının genliği:

$$F(q) = \iiint dV \cdot \rho(r) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (2.20)$$

ile, ışının şiddeti ise:

$$I(q) = FF^* = \iiint \iiint dV_1 \cdot dV_2 \cdot \rho(r_1) \rho(r_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (2.21)$$

ile verilir.

Bu integral her bir çift saçıcı noktanın birbirine göre bağıl uzaklığını içerir. Gerçek uzaydaki elektron yoğunluğuna yani yapıya ulaşabilmek için şu yol izlenir.

İlk adımda  $\vec{r} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \text{sabit}$

oto-korelasyon bizi

$$\tilde{\rho}^2(r) \equiv \iiint dV_1 \rho(r_1) \rho(r_2) \quad (2.22)$$

eşitliğine götürür.

Sonuç fonksiyonu Patterson fonksiyonu olarak bilinir. Aralarında  $r$  kadar uzaklık bulunan her bir elektron çifti ters uzayda bir nokta ile gösterilir. Bu noktaların yoğunluğu  $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$  ile verilir. Her çift  $\vec{r}$  ve  $-\vec{r}$  uzaklığında olduğu için iki defa sayılır. Gerçek uzayda böyle bir simetri olmasa da ters uzayda bu durumdan dolayı simetri vardır.

İkinci adım da tüm ters uzay üzerinden integral alınır.

$$I(q) = \iiint dV \cdot \tilde{\rho}^2(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (2.23)$$

Fourier dönüşümü yapılarak eşitlik (2.23),

$$\tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint dh_x dh_y dh_z \cdot I(q) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (2.24)$$

formuna getirilebilir.

Bu iki eşitlikten şu sonuç çıkarılır. Ters uzay ve gerçek uzay arasındaki ilişki  $q.r$  faz bağıntısı ile kurulabilir.

Küçük açı saçılması ile ilgili kuramsal bilgi incelenirken iki önemli kabullenme yapılır. Böylece matematiksel işlemler daha basit ve uygulanabilir hale getirilir:

(1) Sistem istatistiksel olarak izotropiktir. Bu durumun, yapının kendine ait bir özellik olması veya zaman içindeki değişimlerin bir sonucu olması önemli değildir.

(2) Uzun erimli etkileşmeler yoktur. Bu birbirinden yeterince uzaktaki iki nokta arasında bir ilişki (korelasyon) olmadığı anlamına gelir.

1 no'lu kabullenme ile ters uzaydaki  $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ 'nin dağılımı,  $r$ 'nin büyüklüğüne bağlı hale gelir. Gerçek uzaydaki  $\rho(\vec{r})$  için bu geçerli değildir.  $r$ 'nin tüm yönlerdeki ortalaması alınır (Debye, 1915).

$$\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\sin(\vec{q}\cdot\vec{r})}{\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (2.25)$$

eşitliğine ulaşılır. Eşitlik (2.23)'de bu beklenen değeri kullanırsak,

$$I(q) = \int 4\pi r^2 dr \cdot \bar{\rho}^2(r) \frac{\sin(\vec{q}\cdot\vec{r})}{\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (2.26)$$

şeklinde elde edilir. 2 no'lu kabul gereğince büyük  $r$  değerleri için elektron yoğunluğu  $\bar{\rho}$  ortalama değeriyle yer değiştirir. Eğer ilk değer  $\tilde{\rho}^2(0) = V\bar{\rho}^2$  ise oto-korelasyon terimi  $V\bar{\rho}^2$  değerine sabitleme eğilimindedir. Oto-korelasyon yeniden tanımlanacak olursa,

$$\bar{\eta}^2 = (\overline{\rho - \bar{\rho}})^2 = \bar{\rho}^2 - V\bar{\rho}^2 = V \cdot \gamma(r) \quad (2.27)$$

(1)ve (2) kabullerini içine alan en genel formül,

$$I(q) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \cdot \gamma(r) \frac{\sin(\vec{q}\cdot\vec{r})}{\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (2.28)$$

şeklinde olur. Eşitlik (2.28)'in Fourier uzayındaki dönüşümü,

$$V\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 dq \cdot I(q) \frac{\sin(\vec{q}\cdot\vec{r})}{\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (2.29)$$

olarak elde edilir. Bu son iki denklem küçük açı saçılmasında karşılaşılan problemlerde oldukça önemlidir.  $q=0$  ve  $r=0$  için Debye faktörü 1 olur ve bu durumda (2.28) ve (2.29) nolu eşitlikler aşağıdaki şekle dönüşürler.

$$I(0) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \cdot \gamma(r) \quad (2.30)$$

$$V\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 dq \cdot I(q) = V\bar{\eta}^2 \quad (2.31)$$

$q=0$  olduğunda tüm ikincil dalgalar aynı fazda olurlar. Öyleyse  $I(0)$  değeri  $V$  hacmindeki elektron sayısının toplamının karesine eşit alınabilir. Yine de bu durum gerçek durum ile örtüşmez.  $I(0)$  bu yüzden ölçülen değil, türetilen bir nicelik olarak kalır.  $I(0)$ ,  $V$  hacmi içinde  $r$  komşuluğunda bulunan  $\gamma(r)$  elektronunun eş fazlı saçıcılığından kaynaklanır.

Eşitlik (2.31), saçılma şiddetinin tüm ters uzay üzerinden toplamını verir. Sonuç elektron yoğunluğundaki dalgalanmanın ortalamasının karesiyle orantılıdır. İncelenen örnekte kayma, bozulma varsa kırınım deseni değişir. Fakat bu toplamın (integralin) değeri sabit kalır. Bu yüzden bu integral değeri “değişmez (invariant)” olarak tanımlanır ve saçılma eğrisi analizinde önemli bilgiler içerir.

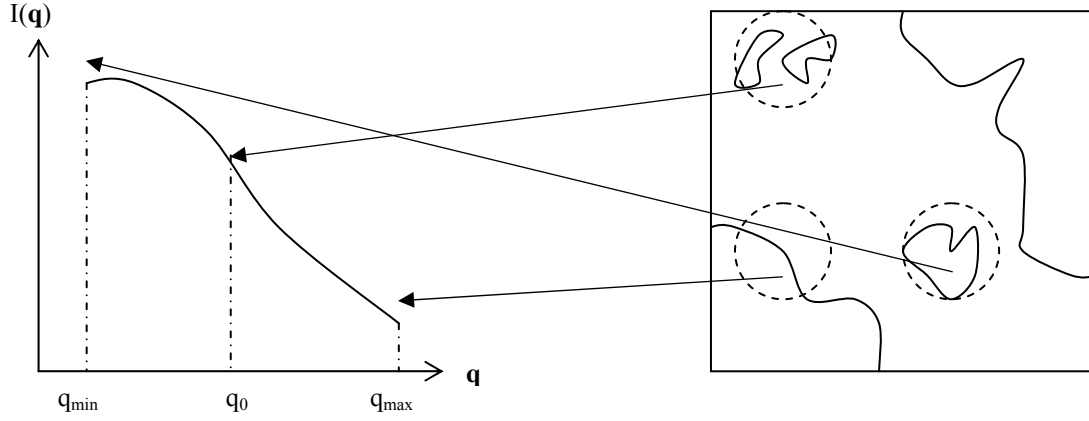
$$Q = \int_0^{\infty} q^2 dq \cdot I(q) \quad (2.32)$$

$Q$  değişmezi, saçılan toplam enerjiyle orantılıdır.

### 2.3. Bir SAXS eğrisinin analizi

Tipik bir SAXS eğrisi Şekil 2.6'daki gibidir. İncelenen örneğin yapısı bu eğriden yola çıkılarak belirlenir. Değişik  $q_0$  değerleri  $D_0 = \frac{2\pi}{q_0}$  uzunluk ölçüsüne sahip hayali

bir pencereden bakarak örneğin iç yapısının incelenmesine olanak tanır.  $q_0$  değeri küçüldükçe örneği incelemeye olanak tanıyan pencere büyüyeceğinden örnek içindeki saçıcıların birbirleriyle etkileşmesi hakkında da bilgi alınır.  $q_0$  değeri büyüdükçe pencere küçülecektir. Böylece saçıcıların kendi büyüklükleri ve şekilleri hakkında bilgiye ulaşılabilecektir. Daha da büyük  $q_0$  değerleri, saçıcılar ile içinde buldukları ortam arasındaki ara yüzey hakkında bilgi verir.



Şekil 2.6. SAXS eğrisinin analizi

Küçük Açılı Saçılması deneylerinde saçılma eğrisi 3 bölgede incelenir. Bu üç bölge sırası ile aşağıda açıklanmıştır.

### 2.3.1 Büyük $q$ bölgesi

Bu bölgede, daha önce de bahsedildiği gibi pencere oldukça küçüktür. Bu da sadece iki ortamı birleştiren ara yüzeyi incelemeye imkan verir. Bu bölgeye “Porod bölgesi” denir. İki farklı fazdan oluşan bir sistem için, saçılma eğrisi büyük  $q$  bölgesinde

$I(q)=Aq^{-4}+B$  matematiksel ifadesi ile tanımlanır.  $q$ 'nun büyük değerleri için bu yaklaşım Porod yasası olarak ifade edilir.

A ve B değerleri  $I(q) \cdot q^4 - q$  grafiğinden doğrudan bulunabilir. Eşitlik (2.32) daha genel hali ile

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 dq \cdot I(q) = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 V \quad (2.33)$$

şeklinde verilir. Değişme olarak tanımlanan bu ifadenin değeri, örneğin yapısı ne olursa olsun sabit kalacağından ve elektron yoğunluğundaki değişimin karesiyle

orantılı olduğundan daha önce bahsedilmişti. Büyük  $q$  limitinde saçılma şiddeti için Porod yasası ile değişmez (invariant) bilgisi birlikte kullanıldığında,

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 \cdot \frac{2\pi}{q^4} \cdot S \quad (2.34)$$

eşitliği elde edilir. Burada  $S$  yüzey alanıdır. Eşitlik (2.34),  $Q$  invarianta bölünecek olursa Porod yaklaşımında sonuç aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{I(q)}{Q} \rightarrow \frac{1}{\pi} \cdot \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{q^4} \quad (2.35)$$

Bu sonuç iç ara yüzey ifadesine karşılık gelir:

$$S_i = \frac{S}{V} = \pi \frac{I(q) \cdot q^4}{Q} = \pi \frac{k}{Q} \quad (2.36)$$

$S_i$ 'nin birimi  $\text{\AA}^{-1}$  dir.

Bu ifadenin yardımıyla hesaplanabilecek yapısal parametrelerden biri de hacimdir. Yüksek  $q$  bölgesinde yani Porod bölgesinde hacim ifadesi

$$V = 2\pi^2 \cdot \frac{I(0)}{Q} \text{ şeklinde elde edilir.} \quad (2.37)$$

### 2.3.2. Orta bölge

Heterojen karışımlarda parçacık boyutlarının belirlenmesi ve şekillerinin tespiti önemlidir. Eğer parçacık boyutu  $1\mu\text{m}$  civarındaysa görünür ışık saçılmasıyla bütün bilgilere ulaşılabilir. Fakat daha küçük -nano- boyutta parçacıklar içeren sistemlerde küçük açı x-ışını saçılması daha ayrıntılı bilgiye ulaşmada oldukça etkindir. Küçük açı saçılması yöntemiyle boyut ve şekil analizi yapılırken yine saçıcı malzeme içindeki elektron yoğunluklarının farkından yararlanır. Eğer incelenen sistem seyreltik ve farklı şekillerden oluşmuş bir sistem ise saçılma eğrisi şu şekilde yazılabilir:

$$I(q) = N_1[P_1(q)]^2 + N_2[P_2(q)]^2 + \dots + N_N[P_N(q)]^2 \quad (2.38)$$

Burada N, incelenen hacim içindeki  $P(q)$  form faktörüne sahip parçacık sayısıdır.  $P(q)$  ise tek bir parçacığın şeklini matematiksel olarak karşılayan form faktörüdür.

Orta  $q$  bölgesinde etkin pencere, örneği oluşturan saçıcıların boyutundadır. Böylece saçıcının boyutu, şekli ve iç yapısı bilgilerine ulaşılabilir.

Tek tip dağılıma sahip (monodisperse) sistemlerde parçacıklar form faktörüne doğrudan bağlıdır. Çoklu dağılıma sahip sistemlerde her bir parçacığın ayrı ayrı form faktörü vardır. Parçacıklar şekil, boyut, şekillenim farklılıkları gösterebilir. Bu yüzden form faktörleri belirlenirken ortalama bir form faktörü bulma yaklaşımına dikkat edilir.

Gerçek hayatta tekli dağılıma sahip sistemlere sadece biyolojik makromoleküllerin oluşturduğu bazı sistemler dışında rastlanmaz. Genelde incelenecek yapılarda nano sistemler oldukça karmaşıktır. Bu karmaşıklığı gidermek için pek çok basite indirgenmiş matematiksel model geliştirilerek bunların farklı kombinasyonları ile gerçek yapıya yakın bir üst model tanımlanır.

### **Bazı özel geometrik şekiller için tanımlanan form faktörleri ve jirasyon yarıçapları:**

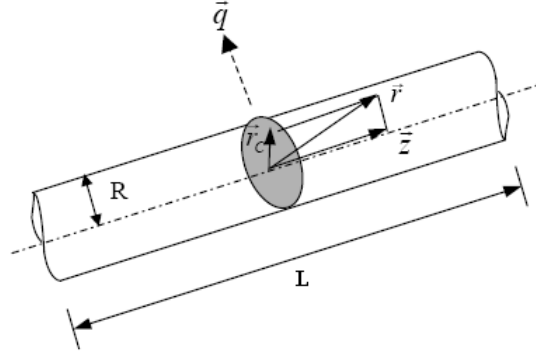
( $R_g$ : jirasyon yarıçapı, bkz: Guinier yasası)

R yarıçaplı küre:

$$P(q) = \frac{(3 \sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3} \quad (2.39)$$

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}}R \quad (2.40)$$

R yarıçaplı, L uzunluğuna sahip silindir:



Şekil 2.7. Silindir şeklinde bir parçacık için vektörlerin gösterimi

$$P(q) = 4 \int_0^1 \frac{J_1^2[qR(1-x^2)^{1/2}]}{[qR(1-x^2)^{1/2}]^2} \cdot \frac{\sin^2(qLx/2)}{(qLx/2)} dx \quad (2.41)$$

$J_1$ , birinci mertebeden Bessel fonksiyonudur.

[Guinier,1955].

$$R_g = \left( \frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.42)$$

L uzunluğunda, a kesit alanına sahip ince çubuk:

a kesit alanı L uzunluğuna kıyasla oldukça küçüktür ve  $\rho_0$ , çizgisel yoğunluktur.  $\Theta$ , q saçılma vektörüyle çubuğun içinden geçen eksen arasındaki açıdır.

$$P(q) = \rho_0^2 a \left( \frac{2}{qL \cos \Theta} \right) \sin \left( \frac{qL}{2} \cos \Theta \right) \quad (2.43)$$

$$R_g = \frac{L}{\sqrt{12}} \quad (2.44)$$

İdeal bir polimer zinciri, (N+1) tane segmentten ve N tane l uzunluklu bağdan oluşur. Bu zincirin bir ucunun orijinde olduğu kabul edilerek, diğer ucunun dr hacim elemanı, r konumundaki bir yerde bulunma olasılığı

$$\omega(N, r)dr = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3r^2}{2Nl^2}\right)dr \quad (2.45)$$

gaussyen dağılımıyla bulunur. Böyle bir gausssyen zincirin jirasyon yarıçapı:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{Nl^2}{6} \quad (2.46)$$

Böyle bir zincirin yarıçapı zamanla değişeceğinden zamana göre ortalamasının alınması yaklaşımıyla elde edilen form faktörü:

$$P(q) = \frac{\sqrt{2(q-l+e^{-q})}}{q} \quad (2.47)$$

şeklinde olacaktır.

### 2.3.3. Küçük q bölgesi

Bu bölgede, örneklerin yapısını incelediğimiz yapay pencere oldukça büyü. Böylece saçıcıların birbirlerine göre konumları ve uzaklıklarının dağılımları da bulunabilir. Deneysel saçılma eğrisine uygun kuramsal eğri belirlenerek örnek için  $S(q)$  yapı faktörü bulunur.  $S(q)$  yapı faktörü, saçıcı oluşumların yapı içinde birbirlerine göre nasıl dağıldıklarının göstergesi olan matematiksel bir ifadedir. Parçacıkların birbirlerine göre konumu çözelti içinde zamanla değişiklik göstereceği için  $S(q)$  yapı faktörünün zamana göre ortalaması alınır. En genel hali ile yapı faktörü ifadesi

$$\langle S(q) \rangle = S(q) = 1 + 4\pi n_p \int_0^{\infty} [\gamma(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr \quad (2.48)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $n_p$  incelenen sistemdeki saçıcı tanecik sayısıdır. Eğer incelenen sistem seyreltik bir sistemse o zaman parçacıkların birbiriyle etkileşimi ihmal edilebilecektir. Bu durumda parçacıkların birbirlerine göre konumundan bahsetmenin çok anlamlı olmadığı böyle bir sistem için yapı faktörü 1 alınır.

Etkileşimin ihmal edilmediği yeterince yoğun bir sistem ele alındığında saçılma şiddetinin,  $P(q)$  form faktörü ve  $S(q)$  yapı faktörüne bağımlılığı

$$I(q) = N[P(q)]^2 S(q) \quad (2.49)$$

söz konusu olur. Orta  $q$  bölgesinde,  $P(q)$  form faktörü verilen sistemler için  $S(q)$  yapı faktörü göz önüne alınarak hesaplanmış,  $I(q)$  saçılma şiddetleri aşağıda verilmiştir.

$R$  yarıçaplı kürelerden oluşmuş bir sistem için,

$$I(q) = N\Delta\rho^2 V^2 \frac{9(\sin qR - qR \cos qR)^2}{(qR)^6} \quad (2.50)$$

Formundadır. Burada,

$V = \frac{4}{3}\pi R^3$  kürenin hacmi  $\Delta\rho$ , kürelerin bulunduğu ortama göre bağıl yoğunluğu ve

$N$ , birim hacimde bulunan oluşum sayısıdır.

$L$  uzunluklu ince çubuk şeklindeki parçacıklardan oluşmuş bir sistem için,

$$I(q) = N\Delta\rho^2 V^2 \frac{2}{qL} \left[ \int \frac{\sin(qL)}{qL} - \frac{1 - \cos qL}{qL} \right] \quad (2.51)$$

( $V = a \cdot L$  çubuğun hacmi) bağıntısı kullanılır.

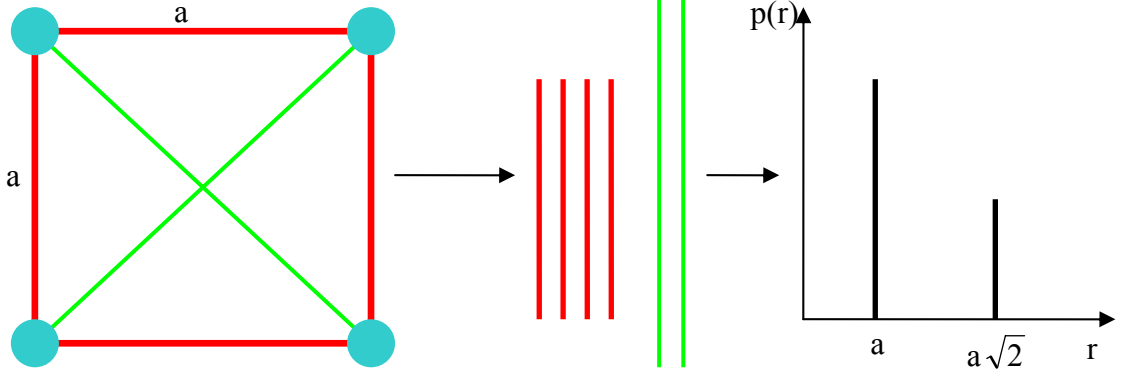
$M$  tane segmentten oluşan  $K$  tane bağ yapmış polimer zinciri için:

$$I(q) = \rho_0^2 V^2 2 \sum_{K=0}^M (M+1-K) \exp\left(-\frac{q^2 l^2}{6} K\right) \quad (2.52)$$

**Konum Dağılım Fonksiyonu**

Parçacıkların birbirine göre konumunu veren fonksiyondur. Saçılma deneylerinde sistemin yapısal özelliklerini anlamak için sıkça kullanılırlar.

$$\rho(r) = 4\pi r^2 \gamma(r)$$



Şekil 2.8. Dört parçacıklı bir sistem için dört eşit, iki daha uzun dağılımın  $p(r)$  ile gösterimi

Şekil 2.8'deki gibi bir sistem ele alındığında saçılma eğrisinden elde edilen bilgiler yardımıyla  $p(r)$  fonksiyonunun grafiği elde edilir. Bu grafik yardımıyla sistemdeki parçacıkların dağılımlarının böyle bir karenin köşelerinde olabileceği yorumlanır. Ama bu  $p(r)$  grafiğini veren tek bu sistem değildir. Birçok alternatif sistem tanımlanabilir. Sistemin geneli hakkında bilgi  $S(q)$  yapı faktörü yardımıyla edilecektir.

## GUINIER YASASI

Düşük  $q$  bölgesinde,  $q < 1$  olduğu zaman

$$\frac{\sin(\vec{q} \cdot \vec{r})}{\vec{q} \cdot \vec{r}} = 1 - \frac{(\vec{q} \cdot \vec{r})^2}{3} + \dots \quad (2.52)$$

açılımından yararlanılabilir. Bu açılım,

$$I(q) = V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr \cdot \gamma(r) \frac{\sin(\vec{q} \cdot \vec{r})}{\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

denkleminde yerine konulursa

$$I(q) = V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \left[ 1 - \frac{(\vec{q} \cdot \vec{r})^2}{3} + \dots \right] dr \cdot \gamma(r) \quad (2.53)$$

elde edilir.

$q=0$  iken saçılma şiddeti

$$I(0) = V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \cdot \gamma(r) dr \text{ olur.} \quad (2.54)$$

$I(q)$ ,  $I(0)$  cinsinden yazılırsa

$$I(q) = I(0) \left[ 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \right] \quad (2.55)$$

elde edilir.

$e^{-x} = 1 - x$  ifadesinden yararlanılarak,

$$I(q) = I(0) \exp \left[ -\frac{q^2 R_g^2}{3} \right] \quad (2.56)$$

formuna ulaşılır. Bu ifade Guinier yasası olarak bilinir. Burada  $R_g$  terimi çözültü içindeki bir parçacık için jirasyon yarıçapıdır. SAXS yöntemi ile elde edilen önemli bir yapısal parametre olan bu değer farklı yönelimlere sahip nano oluşumların etkin saçıcı büyüklüğünü tanımlar. Bu değer elde edilmesi için saçılma şiddetinin logaritmik ifadesi, saçılma vektörünün karesine göre grafiğe geçirilir. Bu grafikten küçük  $q$  bölgesinde elde edilen eğim,  $\frac{R_g^2}{3}$  değerine karşılık gelir.

Guinier yasasının geçerli olabilmesi için,

- (1) Eğim alınan  $q$  bölgesi,  $1/R_g$  den daha küçük olmalıdır.
- (2) Sistem, içindeki saçıcı parçacıkların birbirinden bağımsız hareketine izin verecek şekilde seyreltik olmalıdır.
- (3) Sistemin matrisi yani saçıcıların içinde bulunduğu çözücünün yoğunluğu homojen olmalıdır ve çözücü saçıcı parçacıkların rahat algılanmasını sağlayacak biçimde, yoğunluk farkı yaratacak şekilde seçilmelidir.

Bir parçacığın jirasyon yarıçapı genel olarak eşitlik (2.57)'deki gibidir ve ifade eylemsizlik momenti ifadesini hatırlatır. Çoğu zaman, bir oluşumun herhangi bir eksene göre eylemsizlik momentinin, cismin kütlesi ile uzunluk boyutunda bir niceliğin karesinin çarpımı olarak verilmesi matematiksel olarak kolaylık sağlar. İşte bu nicelik saçıcı oluşumların jirasyon yarıçapı olarak tanımlanır. Saçıcılar için  $\rho(r_i)$ ,  $r_i$  konumunda bulunan saçıcının yoğunluğu ve  $dV_i$  hacmi ise i.saçıcının jirasyon yarıçapı

$$R_g^2 = \frac{\int_V \rho(r_i) \cdot r_i^2 \cdot dV_i}{\int_V \rho(r_i) \cdot dV_i} \quad (2.57)$$

$$I(q) = I(0) \cdot e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad (2.58)$$

ile verilir. Düzlemsel saçıcılar için ( $\sigma_c(r)$ ,  $r$ 'ye bağlı yüzeysel yük yoğunluğu),

$$R_c^2 = \frac{\int_A \sigma_c(r) \cdot r^2 \cdot dA}{2 \int_A \sigma_c(r) \cdot dA} \quad (2.59)$$

Doğrusal saçıcılar için ( $\lambda_t(r)$ ,  $r$ 'ye bağlı çizgisel yük yoğunluğu),

$$R_t^2 = \frac{\int_l \lambda_t(r) \cdot r^2 \cdot dr}{2 \int_l \lambda_t(r) \cdot dr} \quad (2.60)$$

$$I_t(q) = I_t(0) \cdot e^{-q^2 R_t^2} \quad (2.61)$$

dir.

Düşük  $q$  bölgesinde sistemi oluşturan parçacıklara dair ara kesit alanı (yüzey bilgisi), kalınlık ve görelî konum mesafesi (korelasyon uzunluğu) gibi bilgiler de elde edilebilir.

Çubuk benzeri parçacığın kesit alanı,

$$A = \frac{I(q) \cdot q}{\lim_{q \rightarrow 0} Q} \cdot 2\pi \quad (2.62)$$

Tabakalı yapının tabaka kalınlığı:

$$T = \frac{I(q) \cdot q^2}{\lim_{q \rightarrow 0} Q} \cdot \pi \quad (2.63)$$

Korelasyon uzunluğu,

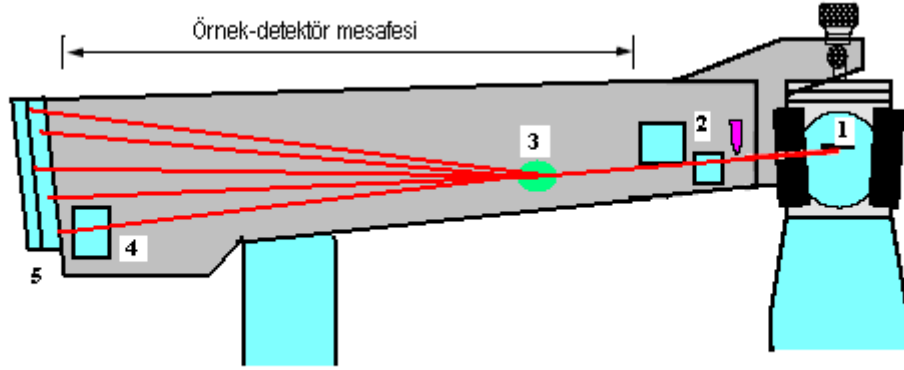
$$l_c = 2 \int_0^{\infty} \gamma_0(r) dr = \pi \frac{\int_0^{\infty} I(q) \cdot q dq}{Q} \quad (2.64)$$

ile verilir [Svergun, 1987].

### 3. DENEYSEL YÖNTEMLER

#### 3.1. Deneysel Yöntem ile ilgili Kuramsal Bilgi

##### 3.1.1. Deney düzeneği



Şekil 3.1: Laboratuvar tipi SAXS Kamerası Şeması

Günümüzde artık yaygın olarak x-ışınımı saçılma deneyleri laboratuvarlarda gerçekleştirilmektedir. Böyle bir laboratuvar tipi SAXS kamerası Şekil 3.1'deki gibidir. Kamera; (1) X-ışını kaynağı, (2) Kolimatör, (3) Örnek bloğu, (4) Gelen ışın durdurucu, (5) Konum-duyarlı algıç birimlerinden oluşmuştur.

##### 3.1.1.1. X-ışını kaynağı

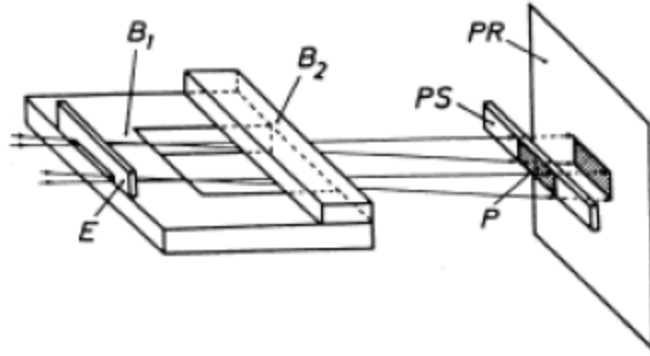
X-ışınları kullanılarak yapılan yapı analizlerinde metal atomlarının iç yörüngelerindeki elektronların uyarılmasıyla elde edilen karakteristik ışınlar kullanılır. Bu ışınların oluşmasında elektronları uyarmak için gerekli enerji  $10^4 - 10^5$  eV arasındadır. Küçük açı x-ışını saçılması deneylerinde kullanılan karakteristik ışınımın dalga boyu molibdene ait  $0,71\text{Å}$  ile Cr ait  $2,4 \text{Å}$  arasında değişir. Büyük dalga boyuna sahip ışınlar soğurmaları yüksek olduğu için tercih

edilmezler. Kullanılan karakteristik dalga  $K_{\alpha}$  ışınımıdır. Diğer karakteristik çizgiler veya beyaz ışınım monokromatörlerde yok edilir.

### 3.1.1.2. Kolimator

Kolimasyon sistemleri içinde en basit geometriye sahip olanı çizgi kolimatördür. Kolimatörler yarıklardan oluşmuş düzeneklerdir. Bir çizgi kolimatörün içindeki yarığın boyu ne kadar uzunsa ve yarığın genişliği ne kadar ince olursa çözünürlük o kadar yüksek olur.

Kolimatör Şekil 3.2 'de görüldüğü gibi 3 kısımdan oluşur:  $B_1$  ve  $B_2$  blokları ve E kenarı.



Şekil 3.2:  $B_1$ ,  $B_2$  bloklar, E kenar, (P) gelen ışın görünüşü, (PS) gelen ışın durdurucusu, (PR) geliş düzlemi

$B_1$ 'in üst kısmı ve  $B_2$ 'nin alt kısmı çakışiktır. Bu kısma ana kısım denir. Gelen ışının genişliğini bu ana kısım ile E kenarı arasındaki mesafe belirler.



Şekil 3.3: Çizgi Kolimator

Çizgi kolimatör dışında nokta kolimatörlerde vardır. X-ışını kolimatörden geçerken köşeden blokların kenarlarından saçılırlar. Bu da dalga boyunda değişikliklere ve dolayısıyla saçılma eğrisinde parazitlenmeye neden olur. Bu etkiler daha sonra incelenecektir.

Çizgi kolimatörlerin ve nokta kolimatörlerin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları vardır:

- (1) Çizgi kolimatör x-ışını tüpünde üretilen ışını daha etkili kullanırlar. Ölçme süreleri daha kısadır. Böylece daha ucuz ölçüme imkan verirler.
- (2) Çizgi kolimatörlerle genel olarak konum-duyarlı algıçlar kullanılır. Saçılma eğrisi doğrudan okunabilir. Nokta kolimatörle iki boyutlu algıç kullanılır. Tüm uzayı kapsayan sonuca ulaşmak için düzenlemeler yapmak gerekir.
- (3) Nokta kolimatörler x-ışınının düzenekten saçılmasından kaynaklanan parazit etkilerini minimuma indirir.

### 3.1.1.3. Örnek bloğu



Şekil 3.4: Örnek tutacağı ve örnek bloğu

Şekil 3.4'te deney sırasında kullanılan örnek tutucu gösterilmektedir. 2 mm çapında quartz kapiler tüp paslanmaz çelik örnek tutacağı içinde şekil de görüldüğü gibi örnek bölmesine yerleştirilmektedir. Optiksel yolu 100 mm, hacmi ise 40  $\mu$ L dir.

### 3.1.1.4. Algıç

Önceleri x-ışını kırınımı deneylerinde fotoğraf filmleri veya flüoresans ekranlar kullanılmaktaydı. Teknolojinin gelişmesiyle algıçlar da geliştirildi. X-ışını saçılması deneylerinde konum-duyarlı algıçlar kullanılır. Fotonlar, algıca çarparak fotoelektronlar oluştururlar. Bu elektronlar elektrik akımı oluştururlar.

Konum-duyarlı algıçların tek boyutlu ve iki boyutlu çeşitleri vardır.

## 3.2. Elde Edilen Verilerin Düzeltilmesi

Küçük açı saçılmalarında elde edilen veri, saçılan ışının şiddetinin saçılma vektörüne göre grafiğidir. Bu grafiğin yorumlanması için bu verilerin ideal bir deney sistemi için teorik olarak hesaplanmış saçılma grafiklerine çevrilmesi gerekir. İdeal bir deneyde gelen yüksek enerjili ışın, nokta örnekten saçılır ve yine nokta algıç

tarafından algılanır. Fakat gerçek deney düzeneği göz önüne alındığında bu mümkün değildir. Bu da veriler üzerinde parazite neden olur. Parazite neden olan başka sebeplerde vardır. Bunlar saçıcıların içinde bulunduğu çözeltilerin etkileri, örnek tutucunun etkileri, ışının atmosferde aldığı yol, ışının köşelerden ve diğer pencerelerden geçerken saçılmasıdır. Sistemin yapısına göre bu etkiler azalabilir veya artabilir. Deney düzeneğinin ideal olmamasından kaynaklanan bu etkiler matematiksel yaklaşımlarla giderilir.

### 3.2.1. Yayılma etkisi

Kolimasyon sistemi (Şekil 3.2) bir yarık sistemdir. Yarığın uzunluğu, genişliğine göre oldukça büyüktür.  $I(x,t)$  gelen ışınımı şiddeti olmak üzere  $t$ , gelen ışın merkezinin yarık uzunluğuna göre koordinatı,  $x'$  de ona dik koordinat olsun.

Işıma şiddeti için

$$I(x,t) = P(t) \cdot Q(x) \quad (3.1)$$

olarak yazılabilir.

### 3.2.2. Kolimasyonda yarık uzunluğunun etkisi

$Q(x)$ 'in sonsuz dar olduğu kabul edilsin. Çizgi şeklinde gelen ışın  $I \approx \tilde{I}(m)$  şeklinde yayılma (smearing) etkisi gösterecektir.

$m$ : saçılan ışınla aynı düzlemdeki gelen ışın arasındaki uzaklık

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad 2 \sin \theta \cong \frac{m}{a} \quad m \cong \frac{\lambda \cdot a}{2\pi} q$$

$\lambda$ : ışınımın dalga boyu

$a$ : örnekle, geliş düzlemi arasındaki mesafe

Yayılmış şiddet



$$I_d(m) = \int_{(1-\frac{d}{a})m}^m I(m') \cdot Z(m-m', m') dm' \quad (3.4)$$

$d$ : toplam kalınlık

$$Z(y, m) = \frac{\mu a}{m} \left[ (1 - e^{-\mu d})^{-1} \right] e^{-\left(\frac{\mu a}{m}\right)y} \quad (3.5)$$

$\mu$ : soğurma katsayısı

Bu etki eğer ölçüm geniş açı bölgesinde yapılmıyorsa ihmal edilebilir.

### 3.2.5. Dalga boyu etkisi

Gelen ışınımın  $W(\lambda')$  dalga boyu dağılımından kaynaklanan bir etkidir.

$$I_\lambda(m) = \int_0^\infty W(\lambda') \cdot I\left(\frac{m}{\lambda'}\right) d\lambda' \quad (3.6)$$

$\lambda' = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ ,  $\lambda'$  burada bağıl dalga boyu,  $\lambda_0$  ortalama dalga boyudur.

$q=0$ 'da bu etki sıfır olur. Dalga boyundan kaynaklanan yayılma etkisi saçılma açısıyla lineer olarak değişir.

### Birleşik formül

Tüm bu etkileri göz önüne alarak birleşik bir formül türetilirse:

$$I_{\text{exp}}(m) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} Q(x) \cdot P(t) \cdot W(\lambda') \cdot I\left(\frac{\sqrt{(m-x)^2 + t^2}}{\lambda'}\right) d\lambda' dt dx \quad (3.7)$$

Daha önce ışınım şiddetinin

$$I(q) = \int 4\pi r^2 dr \cdot \bar{\rho}^2(r) \frac{\sin(\vec{q} \cdot \vec{r})}{\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad \text{ifadesiyle verildiği gösterilmiştir. Eşitlik (3.7) bu}$$

ifadede yerine konulursa

$$I(q) = 8\pi \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_0^{\infty} dt \int_0^{\infty} d\lambda' \int_0^{\infty} dr Q(x) \cdot P(t) W(\lambda') p(r) \frac{\sin \beta}{\beta} \quad (3.8)$$

elde edilir.

$$\beta = r \cdot \frac{[(q-x)^2 + t^2]^{\frac{1}{2}}}{\lambda'} \quad (3.9)$$

### 3.2.6. Fonun çıkarılması

$I_P(q) \rightarrow$  parçacıkların ışımaya şiddeti

$I_S(q) \rightarrow$  çözeltinin ışımaya şiddeti

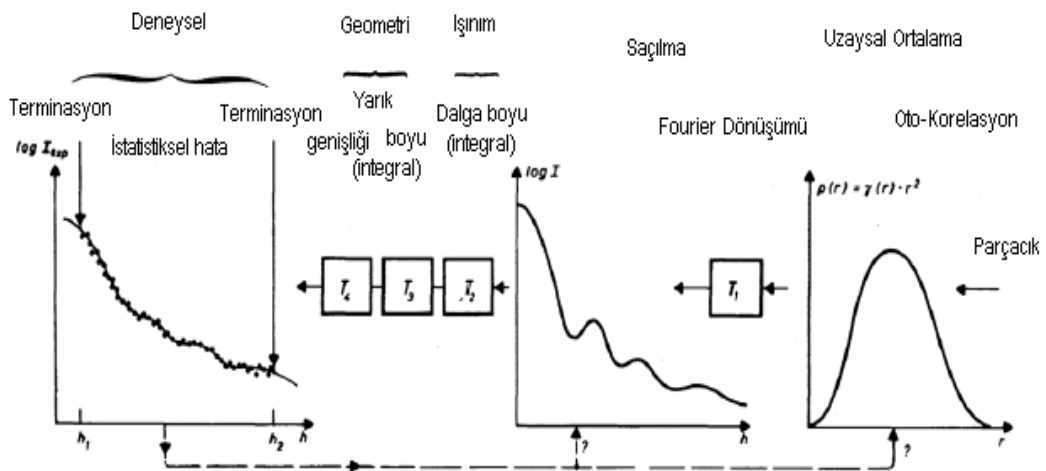
$I_B(q) \rightarrow$  altyapının ışımaya şiddeti

$I_C(q) \rightarrow$  kapiler tüpün ışımaya şiddeti

olmak üzere, parçacıkların ışımaya şiddeti

$$I_P(q) = I_S(q) - (1 - \phi)I_B(q) - \phi I_C(q) \quad (3.10)$$

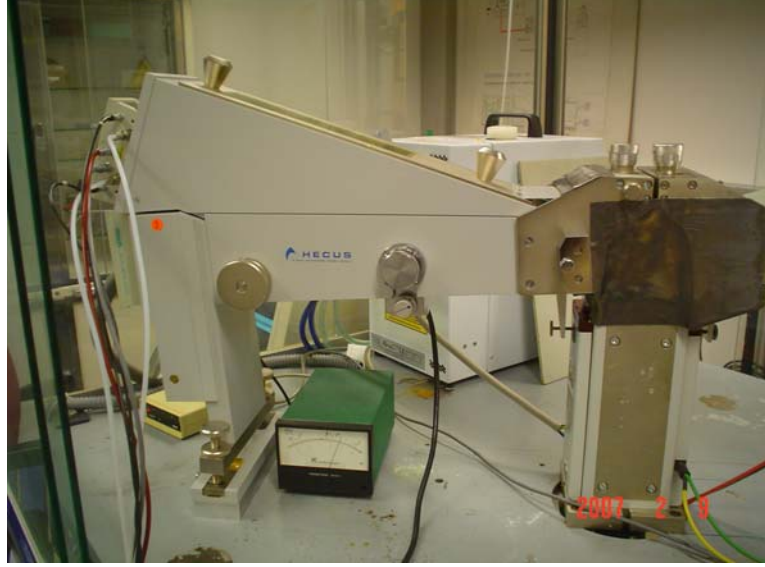
ifadesi ile bulunur. Buradan  $\phi$ , parçacıkların hacim yüzdesidir.



Şekil 3.6: Verilerin düzenlenmesi sürecinin şeması

#### 4. İNCELENEN ÖRNEKLER

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel ölçümler Graz, Avusturya'da bulunan Avusturya Bilim Akademisi'ne bağlı Biyofizik ve Nanosistem Araştırma Enstitüsünde yapılmıştır. Bu ölçümler için iki farklı SWAXS sistemi kullanılmıştır. Şekil 4.1 ve 4.2'de bu sistemler gösterilmektedir.



Şekil 4.1. System3 (çizgi kolimator)



Şekil 4.2. S3-MICRO (point focus)

Örnek hazırlamada kullandığımız laboratuvar malzemeleri ve destek sistemleri ise Şekil 4.3 -4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.3: Vortex



Şekil 4.4: Kimyasallar, manyetik karıştırıcı, ultrasonik banyo



Şekil 4.5: Deney tüpleri



Şekil 4.6: Multipipet ve örnek tüpleri



Şekil 4.7: Multipipetler



Şekil 4.8: Hassas terazi

## 4.1. Hidrojeller

### 4.1.1. Hidrojellerin önemi

Jeller, ilk kez 1842'de Lipowitz'in sulu lityum ürat çözeltisi üzerine çalışması sırasında fark edilmişlerdir. Günümüzde ise hayatımızı sürdürürken jelleri oldukça yaygın bir şekilde kullanmaktayız. Bunlardan bazılarını örnek verecek olursak diş macunları, kozmetikler, deodorantlar, sabunlar, tatlı jöleler, jelibon şekerler, boyalar, spor ayakkabılarının tabanları, saç jöleleri, çeşitli ilaçlar (actin, clathin, tubulin amyloids), ilaç taşıma sistemleri, denizanası, fotoğrafçılıkta kullandığımız pek çok malzeme jel formundadır [Weiss, 2007].

Tam olarak, "jel" denilince ne akla gelmesi gerektiğiyle ilgili tartışmalar halen sürmektedir. Jeller üzerine çalışan insanlar arasında en popüler tanımlamalar şöyledir:

Katı maddelerin kristal yapısı dış ortamla etkileşmeyi engellerken, kolloidler yani jeller düzensiz ve yumuşak yapıları gereği sıvıya benzerler. Aynı zamanda su gibi sıvıların difüzyonuna olanak tanıyan bir malzemeye dönüşebilirler [Graham, 1861].

Kolloid durumunu algılamak, tanımlamaktan daha kolaydır [Lloyd, 1926].

Polimer kimyasının öncülerinden Paul Flory'nin sınıflandırmasına göre jeller dört grupta toplanabilir. Bu gruplar,

- Düzenli tabakalı (lamelar) yapılar
- Çapraz bağlı düzensiz polimer zincirli ağ yapılar
- Zincir-zincir etkileşmeleri fiziksel olan polimer ağ yapılar
- Kısmi düzensiz moleküler jeller

başlıkları ile tanımlanabilirler. Üç boyutlu hidrofilik çapraz bağlı polimerlerden oluşan jellere hidrojeller denir. Bu jeller çapraz bağlı düzensiz polimer zincirli ağ yapılar grubuna girerler. Dört çeşit hidrojel vardır:

- Hopolimer hidrojel
- Kopolimer hidrojel
- Çoklu polimer hidrojel
- IPN (interpenetrating) iç içe geçmiş hidrojel

Bu çalışmada kullanılan hidrojel IPN hidrojeldir. Bu jel çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşur. Hidrofilik yapısından dolayı su ortamında şişerler. Gözenekli yapı gösterirler. Kimyasal çapraz bağlarından dolayı sıvı ortamda kolay çözünmezler.

Hidrojel,

- Vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olduklarından besinler ve oksijen gibi yararlı maddelerin geçişine engel oluşturmazlar.
- Yumuşak oldukları için çevredeki dokularla sürtünmeleri azdır.
- Mukoza zarı ve dokulara kolay yapışmazlar.
- Su aldıklarında şişme özelliği gösterdikleri için fazla suyu vücuttan kolayca uzaklaştırırlar.

Bu özelliklerinden dolayı hidrojel, insan vücudu içinde kullanılacak sistemlerde (güdümlü ilaç sistemlerinde, yapay kas sistemlerinde, biyosensörlerde) ve vücutla temas halinde olacak sistemlerde (kontakt lenslerde, bebek bezlerinde) kullanılmaktadırlar.

Sulu ortamda şişme gösteren hidrojelin suyu tutma özelliklerinin artması, yapıdaki gözenekliliğin artmasıyla doğru orantılıdır. Bu çalışmada kitosan katkıyla gözenekliliğin artırılmaya çalışılan hidrojelin gözenekli yapısı incelenmiştir. Gözenek büyüklükleri öncelikle SEM kamerasıyla (JEOL, JSM-840) görüntülenmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Mikroskopi yöntemi ile elde edilen sonuçlar SWAXS analizleri ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. (Bkz: Sonuç, Tartışma bölümü).

#### **4.1.2. Hidrojellerin hazırlanması**

Bu tez kapsamında çalışılan hidrojellerin tamamı Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof.Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu ve araştırma grubu tarafından hazırlanmıştır.

##### **4.1.2.1. Süper gözenekli hidrojellerin (SPH) hazırlanması**

Poly(AAm-co-AA) SPH'lerinin sentezi: 300 µL , 50%'lik AAm ve 200 µL, 50%'lik AA monomerleri, çapraz bağlayıcı olarak 100 µL, 2.5%'lik Bis, 330 µL DDW, 30 µL, 10%'luk PF127 köpük sabitleyici, 20 µL, 20%'lik APS ve 20 µL, 20%'lik TEMED redoks başlatıcı çifti sırasıyla (15 mm dış çap x 110 mm uzunlukta) test tüpüne eklenir. Her bileşen eklendikten sonra tüp içeriği karıştırılır. Monomer çözeltisinin pH'ı %50'lik NaOH çözeltisi kullanılarak 5'e sabitlenir. 120 mg toz halde NaHCO<sub>3</sub> karışıma eklenir. Karışım elektrikli karıştırıcı (Heidolp Reax Top, Germany) kullanılarak 10 saniye güçlü bir şekilde karıştırılır. NaHCO<sub>3</sub> eklendikten sonra polimerizasyon hızlanır. Sentezlenen SPH'ler, tüpe küçük bir miktar saf ethanol eklenerek uzaklaştırılır ve kuruma öncesinde şişmesi için suya bırakılır. SPH'ler 60°C'de 1 gün boyunca fırınlanarak (Nuve ES 500, Turkey) kurutulurlar.

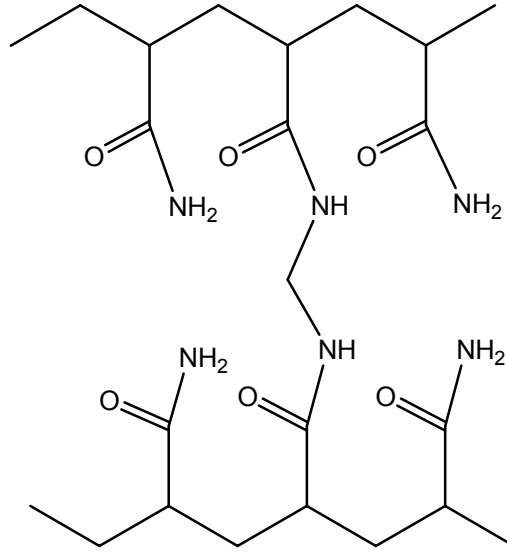
Poly(AAm) SPH'lerinin sentezi pH ayarlaması yapılmadan gerçekleştirilir: 1000 µL 50%'lik AAm, 200 µL 2.5%'lik Bis, 460 µL DDW, 100 µL 10%'luk PF127, 45 µL AA, 40 µL 20%'lik APS, 40 µL 20% TEMED ve 90 mg NaHCO<sub>3</sub>.

##### **4.1.2.2. Kitosan katkılı, süper gözenekli iç içe geçmiş hidrojellerin (SPIH)**

###### **hazırlanması**

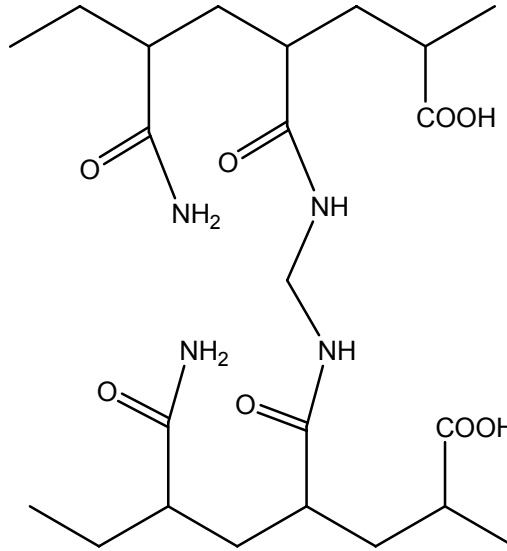
Tamamen kurutulmuş poly(AAm) ve poly(AAm-co-AA) SPH'leri jilet yardımıyla diskler şeklinde kesilir. Kitosan (CH) çözeltisi, 100 mg kitosanın 9.5 mL 1%'lik asetik asit çözeltisi içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözünmesiyle elde edilir. 0.5 mL gliserol fosfat disodyum hidrat tuzu (GP) çözeltisi (0.56 g tuz/mL DDW) iyonik çapraz bağlayıcı olarak yavaşça 9.5 mL CH çözeltisine eklenir. Son olarak 1 mL CH/GP karışımı (pH~7.2 at 25 °C) SPH disklerine emdirilir ve diskler 37°C'de bir gün boyunca fırınlanır.

#### 4.1.2.3. Çalışılan SPH, SPIH örneklerin ve kitosanın kimyasal yapıları

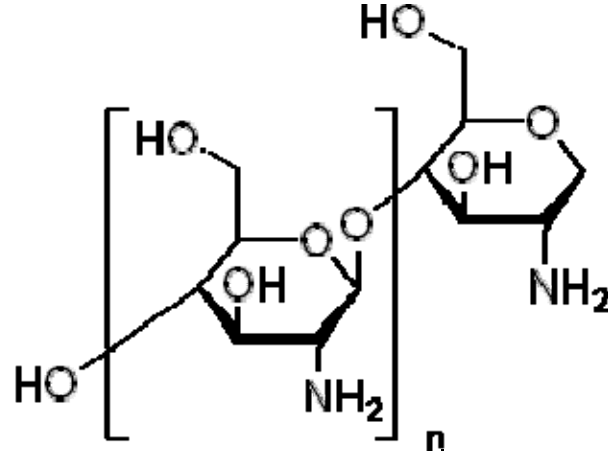


Şekil 4.9. Çapraz bağlı poli(AAm)/MBA makromoleküllerinin kimyasal yapısı

(AAm SPH)



Şekil 4.10. Çapraz bağlı poli(AAm-co-AA)/MBA makromoleküllerinin kimyasal yapısı (AAm-co-AA SPH)



Şekil 4.11. Kitosan, Poli(1,4-β-D glukopiranosamin) makromolekülünün kimyasal yapısı

AAM/CH SPIH örneğinde, AAM SPH örneğine kitosan molekülleri bağlanarak Akrilamid IPN yapı oluşturulmaya çalışılmıştır.

AAM-co-AA/CH SPIH örneğini, kitosan gliserol fosfat disodyum ile iyonik olarak çapraz bağlandıktan sonra AAM-co-AA SPH örneğine bağlanarak elde edilmiş polimer kafes yapısıdır.

### 4.1.3. Hidrojel örneklerinin yapılarının incelenmesi

#### 4.1.3.1. SAXS yöntemi ile yapılan analizler

Hidrojel örnekler kuru formda, laboratuvar tipi Hecus S3-MICRO SWAXS kamerası kullanılarak incelendi. Deneyle ilgili bilgiler aşağıda özetlenmiştir:

*Kamera Özellikleri:*

Nokta odaklı X-ışını demetleme sistemi (GeniX from Xenocs, Grenoble, France)

Monokromatize Cu-K<sub>α</sub> ışınımı,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

İncelenebilen maximum büyüklük = 2000  $\text{\AA}$

Konum-duyarlı 1D-SAXS- ve 1D WAXS-algıçları

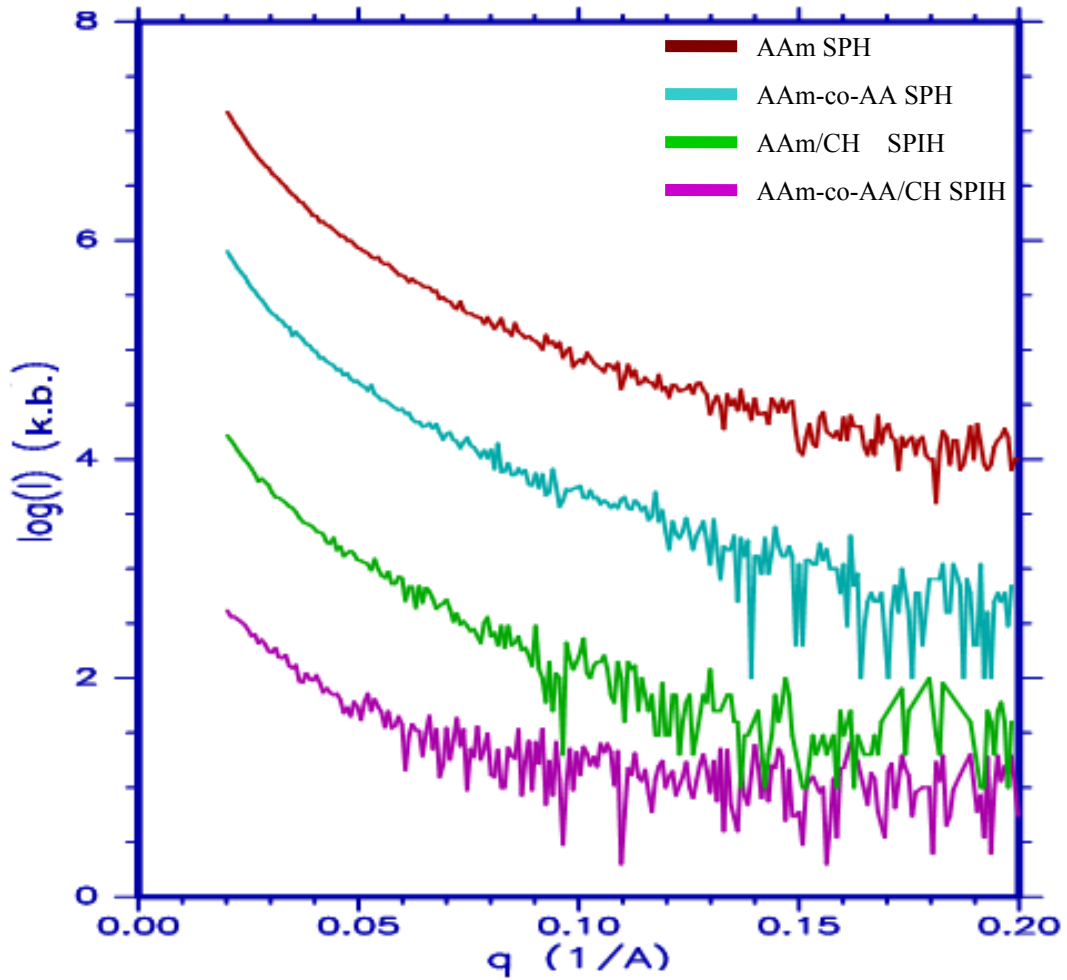
*Deneyle ilgili bilgiler:*

Işınlama süresi (her bir örnek için) = 300 s

Örnek tutucu = 2 mm Quartz-kapiller tüp

Ölçüm alınan saçılma vektörü aralığı (q-aralığı) =  $0 < q < 0.6$  ( $1/\text{Å}$ )

SAXS eğrileri aralığı =  $0 < q < 0.2$  ( $1/\text{Å}$ )

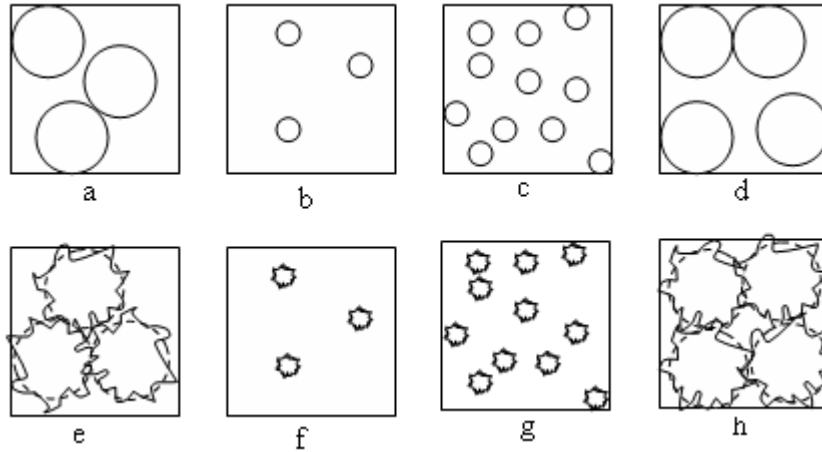


Şekil 4.12: SPH ve SPIH örneklerin küçük açı X-ışını saçılması eğrileri

Hidrojel­ler yukarıda değinildiği gibi su tutma yeteneğine sahip gözenekli yapılarıdır. Bu tür örneklerde gözenekler ne kadar çoksa, su tutma yeteneklerinin de o kadar

artması beklenir. Çalışılan iki hidrojinin (AAM SPH, AAM-co-AA SPH'in) aynı hacim içinde gözenek sayısı kitosan katkılanarak artırılmaya çalışılmıştır. Böylece gözenek boyutunda küçülme beklenmektedir. Bu farklılığı belirleyebilmek SWAXS analizi ile mümkündür. Bu analizde gözenek boyutu ve sayısından öte, en önemli bir diğer yapısal gösterge iç ara yüzey alanı " $S_i$ "nin değeridir.  $S_i$ , toplam iç yüzey alanının, saçıcının toplam hacmine oranıdır.

$S_i$  değerinin anlamı aşağıdaki yapılar karşılaştırılarak daha iyi anlaşılabilir.



Şekil 4.13: Aynı birim hacimde farklı gözeneklerin durumu

Şekil 4.13-(a-d) şekillerinde iki farklı yarıçapa sahip 3, 4 ve 11 adet küresel nano gözenek içeren dört örnek bulunmaktadır. Şekildeki her örnek aynı hacme sahiptir.

Ayrıca  $S_i$  küresel oluşumlar için geometrik olarak  $S_i = \frac{N(4\pi r^2)}{V}$  ile de tanımlanabilir.

Bağıntıda  $N$  gözenek sayısı,  $r$  küresel oluşumların yarıçapı,  $V$  ise örnek hacmidir. Bu durumda  $S_i$ 'yi etkileyen yapısal parametreler, şekillerden de anlaşılacağı üzere, birim hacimdeki gözenek sayısı, gözenek büyüklüğü, gözeneklerin girintili çıkıntılı yapısı ve birbirlerine olan ortalama uzaklıkları (korelasyon mesafesi) dir.

Aşağıdaki karşılaştırmalar yapılırsa, korelasyon mesafesinin  $S_i$  üzerindeki etkisi de daha rahat gözlenir. a ve b şekillerinde ( $N/V$ ) aynı, oluşumlar küresel, sadece b şeklinde korelasyon mesafesi daha fazladır ve gözenek büyüklüğü de daha küçüktür.  $S_{i(a)} > S_{i(b)}$  olduğu kolayca görülebilir. c ve d örnekleri karşılaştırıldığında

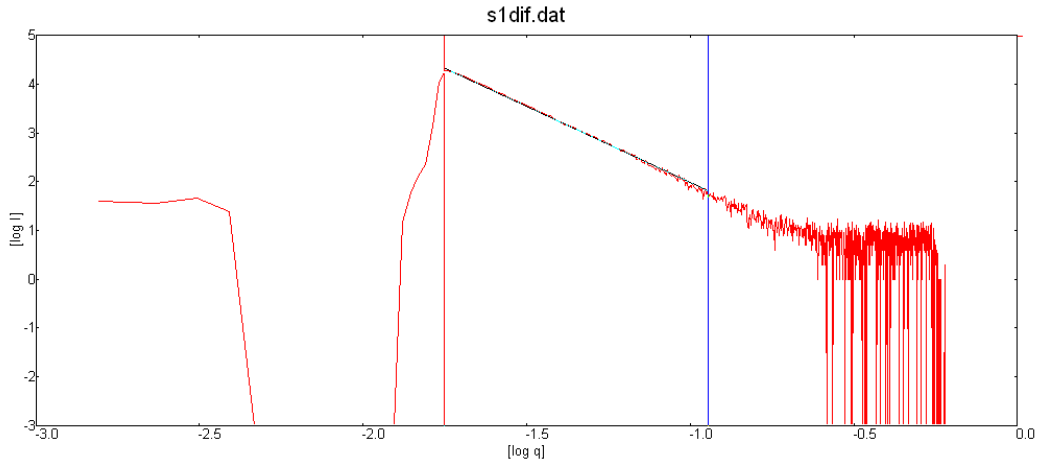
$S_{i(c)} > S_{i(d)}$  sonucuna ulaşılır. c örneğinde hem  $N/V$  büyük, hem de gözenek boyutu ile ortalama korelasyon mesafesi küçüktür.

(e-h) örnekleri, (a-d) örnekleri ile karşılıklı benzer yapılardır. Sadece ortalama gözenek büyüklükleri aynı kalacak şekilde iki fazın ara yüzeyi girintili çıkıntılı alınmıştır. Bu durumda  $S_{i(a-d)} < S_{i(e-h)}$  oldukları kolayca anlaşılabilir. Özetle  $S_i$  değeri hidrojenlerde gözenekli yapının kontrolü için önemli parametredir.

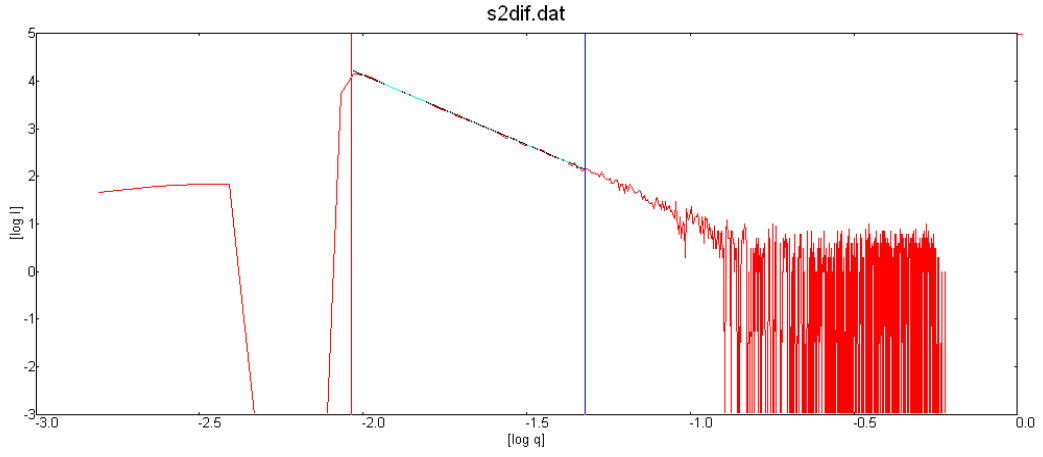
$S_i$  değeri, daha önce de bahsedildiği gibi, SAXS eğrisinin Porod bölgesinden  $Q$  değişmezi ve  $q \rightarrow \infty$  limitinde aşağıdaki bağıntı hesaplanarak bulunur.

$$S_i = \frac{S}{V} = \pi \frac{I(q) \cdot q^4}{\lim_{q \rightarrow \infty} Q} = \pi \frac{k}{Q} \quad (4.1)$$

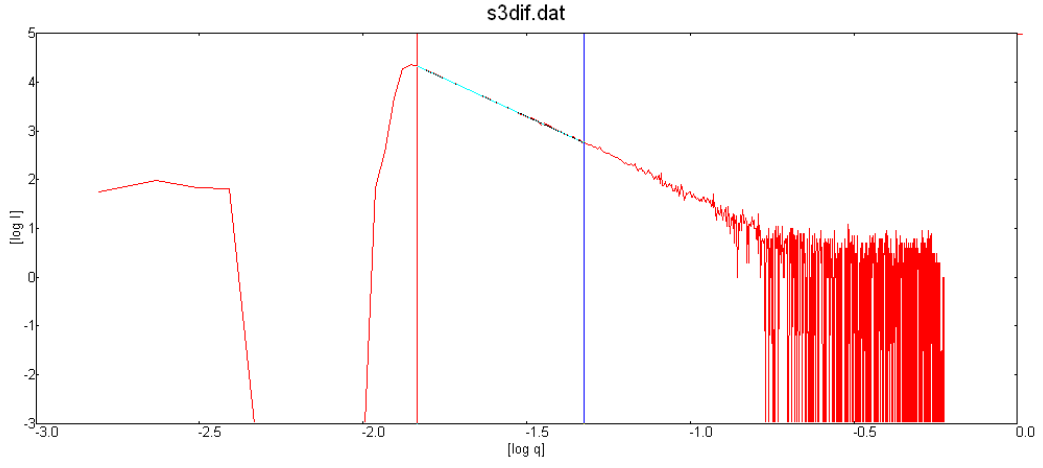
- Bu değerlerin bulunması için her bir örnek için EasySwaxs programı [Institute of Biophysics and Nanosystems Research tarafından temin edilmiştir] yardımıyla Porod grafikleri çizilmiştir.



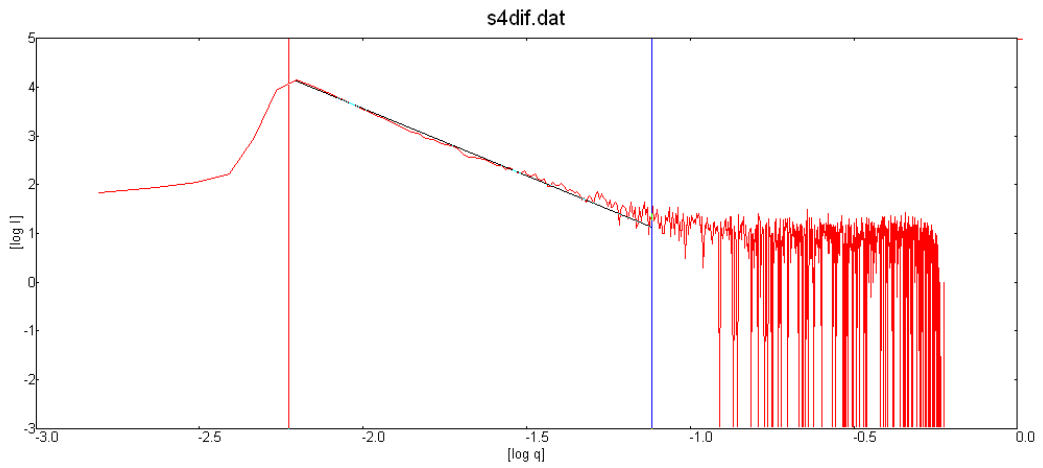
Şekil 4.14: AAm SPH için  $\log I(q)$ - $\log q$  grafiği



Şekil 4.15: AAm/CH SPIH için  $\log I(q)$ - $\log q$  grafiği



Şekil 4.16: AAm-co-AA SPH için  $\log I(q)$ - $\log q$  grafiği



Şekil 4.17: AAm-co-AA/CH SPIH için  $\log I$ - $\log q$  grafiği

Grafikler yardımıyla elde edilen k/Q oranları ve Si değerleri Çizelge-4.1'de verilmiştir.

- Jeller girintili çıkıntı ve adacıklar şeklinde bir içyapıya sahiptirler. Bu tür yapılar küçük oluşumların bir birim eklenmesiyle fraktal yapılar olarak adlandırılır. Bir çizgi, kare veya küpün boyutlarından bahsedildiğinde sırasıyla bir, iki ve üç boyutlu olduğu söylenir, Benzer şekilde bir fraktal yapının boyutu, kuvvet yasası (Power Law) yardımıyla bulunur [Martin *et all*, 1987].

Bu yasa,

$$I(q) = A + \frac{B}{q^{D_f}} \quad (4.2)$$

şeklinindedir. Burada  $D_f$  fraktal boyutudur. Bu yasanın Freltoft tarafından düzeltilmiş hali [Sinko *et all*, 2006],

$$P(q) = \frac{1}{[1 + (q^2 R^2)^{(2-\alpha)}]} \quad (4.3)$$

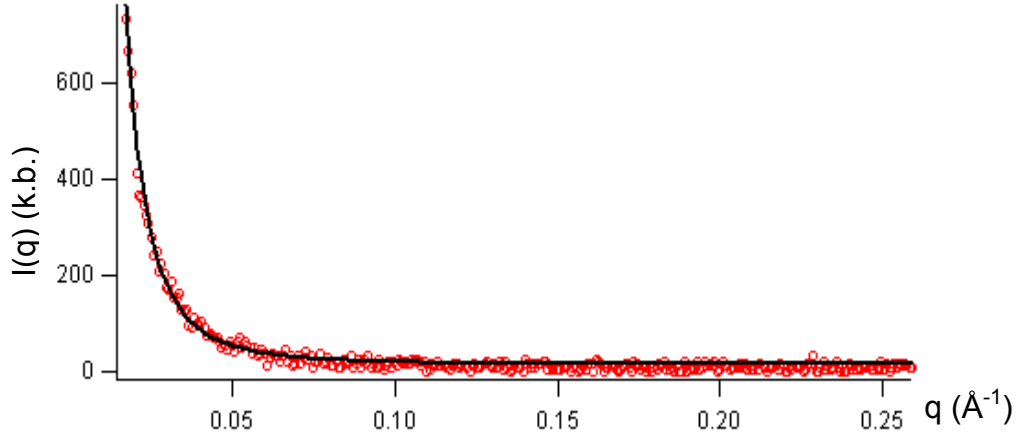
şeklinindedir.  $\alpha$  ile fraktal boyut ( $D_f$ ) arasındaki ilişki ise  $D_f = 2(2-\alpha)$  şeklindedir.

Fraktal boyutlara karşılık gelen sayısal değerler aşağıda verilen sınırlamalara göre yapı ile ilgili bilgiler içerir. Bu sınırlamalar şu şekilde sıralanabilir.

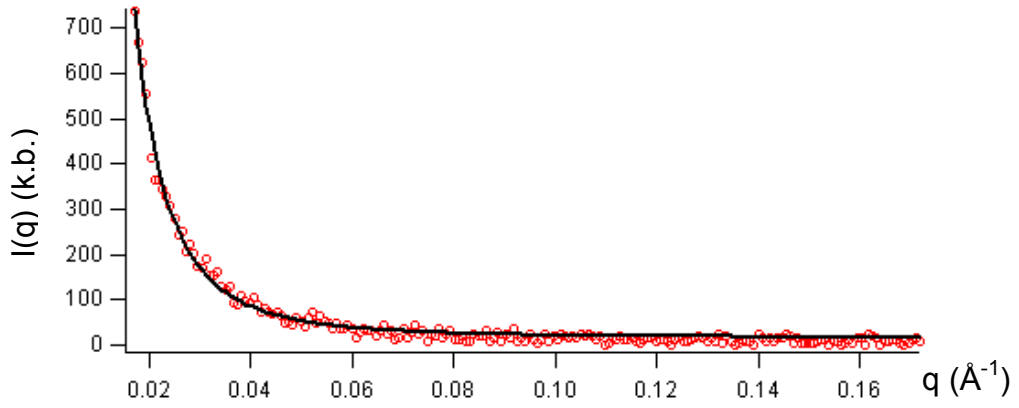
- \* Eğer  $0 < D_f + 1 < 3$  şartı sağlanırsa , yapı üç boyutlu kütle fraktallarından oluşur.
- \*  $3 < D_f + 1 < 4$ , koşulu için ise yapıda yüzey fraktalları bulunur.
- \*  $4 \leq D_f + 1$ , olduğu durumda ise, düzgün yüzeyli saçıcılar yapıyı oluşturur.

Fraktal boyut incelemelerinde kullanılan model ile deneysel verilerin uyumu (fit işlemi) IGOR Pro-5 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [Box *et all*, 1978; Clark *et all*,1987; Flannery *et all*, 1988; Seber *et all*, 1989; Shrager *et all*, 1970; 1972]. Bu paket programının kullanımında yazdığımız küçük program Ekler kısmında verilmiştir. Katsayılar (Coef) olarak tanımlanan ve fit işleminde artılan parametreler için, ilk sayısal girdiler deneysel sonuçlara yakın olmadığı durumda, program böylesi bir arıtımı kabul etmemektedir. Bu nedenle mantıklı Coef değerleri MatCad 2001 Professional paket programı [©1986-2000 MathSoft, Inc.] ile

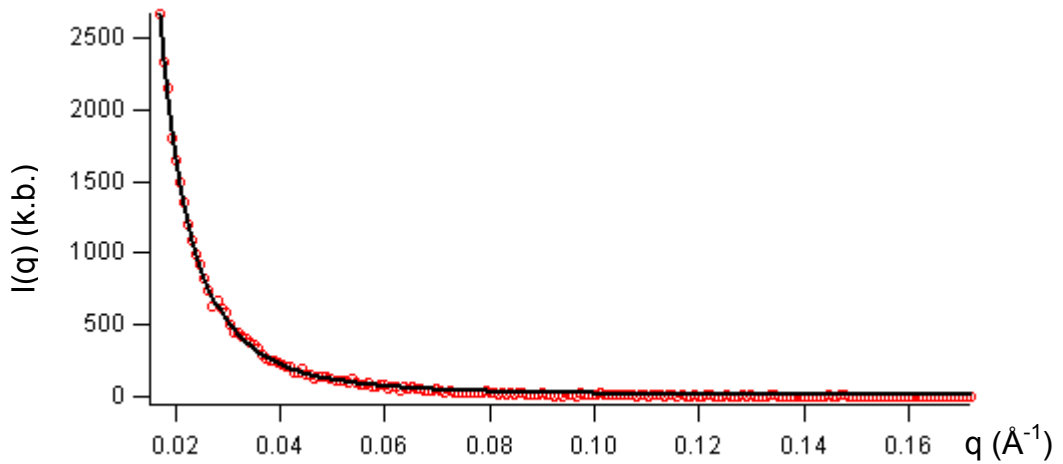
belirlenerek, bu işlemin ardından IGOR Pro-5 programı çalıştırılmıştır. Bu fit işlemlerinin sonuçları Şekil 4.18-4.21 de görülmektedir.



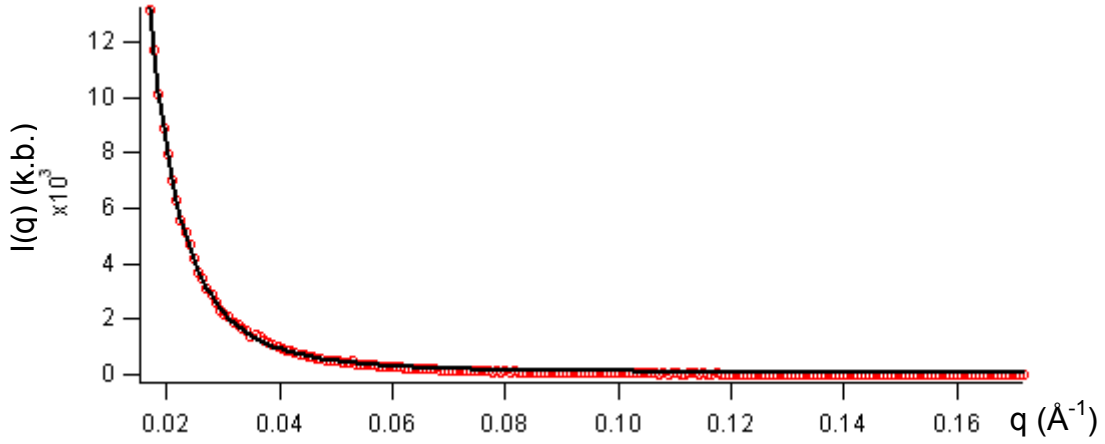
Şekil 4.18: AAm SPH için Freltoft form faktörüne göre uyuşum grafiği



Şekil 4.19: AAm-co-AA SPH için Freltoft form faktörüne göre uyuşum grafiği



Şekil 4.20: AAm/CH SPIH için Freltoft form faktörüne göre uyuşum grafiği



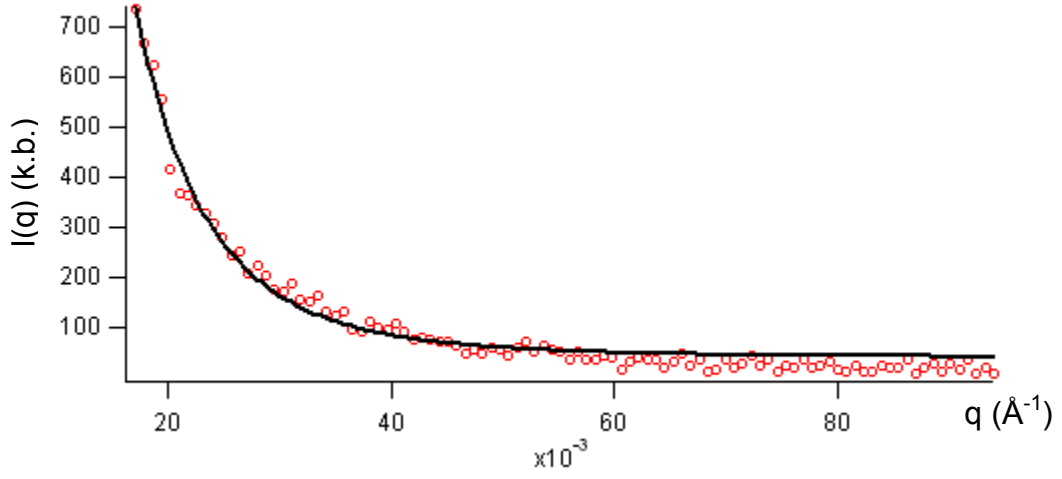
Şekil 4.21: AAm-co-AA/CH SPIH için Freltoft form faktörüne göre uyuşum grafiği

Fraktal boyutlarının değerleri Çizelge-1’de verilmiştir.

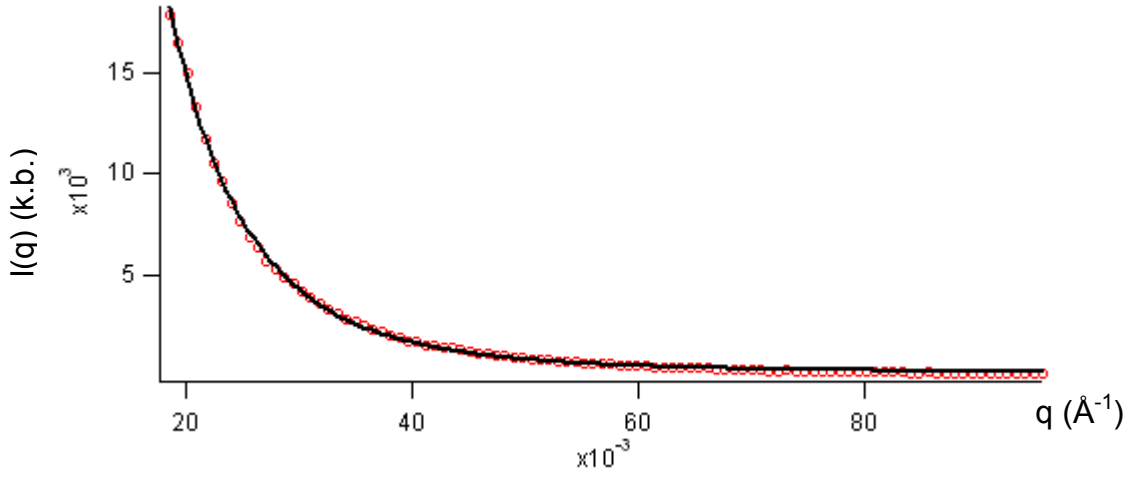
- Hidrojel örneklerle ilgili ikinci fit işlemi Debye-Anderson-Brumberger (DAB) modeli kullanılarak gerçekleştirilmiştir [Debye et al, 1949; 1957]. Bu model yardımı ile, “a” korelasyon uzunluğu, “ $\Delta\rho$ ” iki fazlı sistemimizde (gözenekli yapıyı dolduran hava ve polimer yapı için) elektron yoğunluk farkı, saçıcı örnekteki polimer bölgenin kesirsel hacmi ( $\phi$ ),  $R_g$  jirasyon yarıçapı ve fon saçılma deseni bilgilerine de ulaşılmıştır. DAB fonksiyonu,

$$I(q) = \frac{8 \cdot \pi \cdot a^3 \cdot \Delta\rho \cdot \phi(1-\phi)}{[1 + (q \cdot R_g)^2]^2} + \text{altfon} \quad (4.4)$$

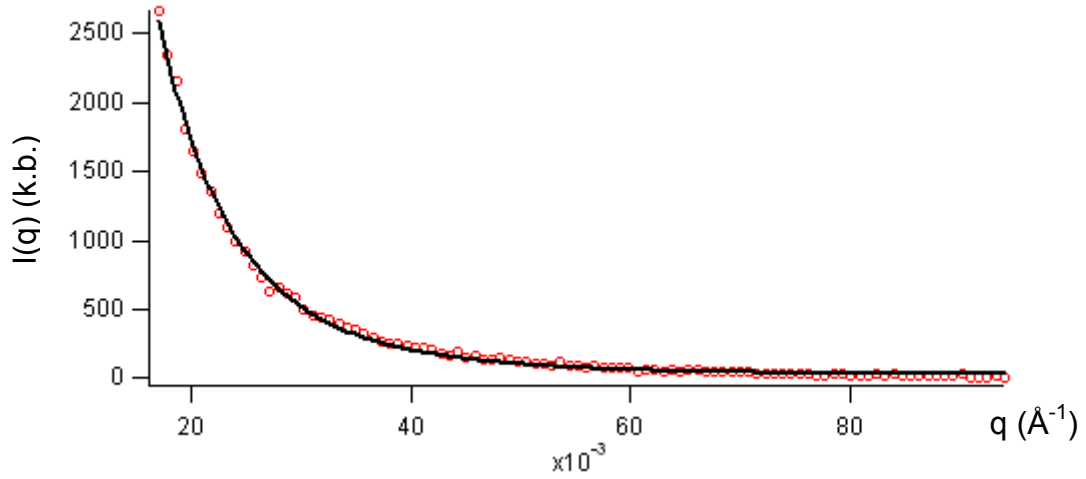
şeklinindedir. Bu işlemlerle ilgili deneysel veriler (yuvarlaklar) ile modele ait verilerin (düz çizgi) uyuşumu Şekil 4.22-4.25 de görülmektedir. Tüm fit işlemlerinde uyum parametreleri kabul edilebilir sınırdadır. Bununla birlikte, Freltoft yaklaşımının, DAB modeline göre çok daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Elde edilen yapısal parametreler Çizelge-4.1’de tablolanmıştır.



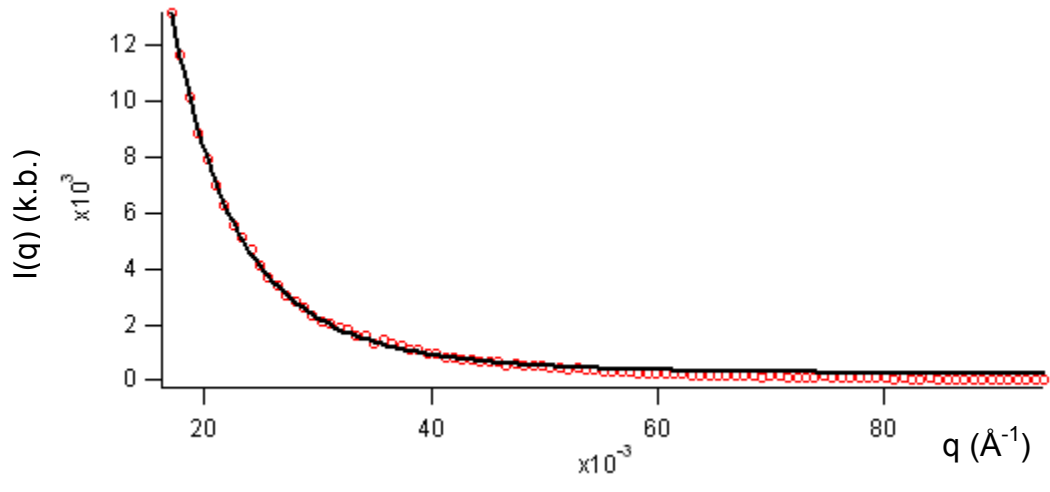
Şekil 4.22: AAm SPH için DAB fonksiyonuna göre uyuşum grafiği



Şekil 4.23: AAm-co-AA SPH için DAB fonksiyonuna göre uyuşum grafiği



Şekil 4.24: AAm/CH SPIH için DAB fonksiyonuna göre uyuşum grafiği



Şekil 4.25: AAm-co-AA SPIH için DAB fonksiyonuna göre uyuşum grafiği

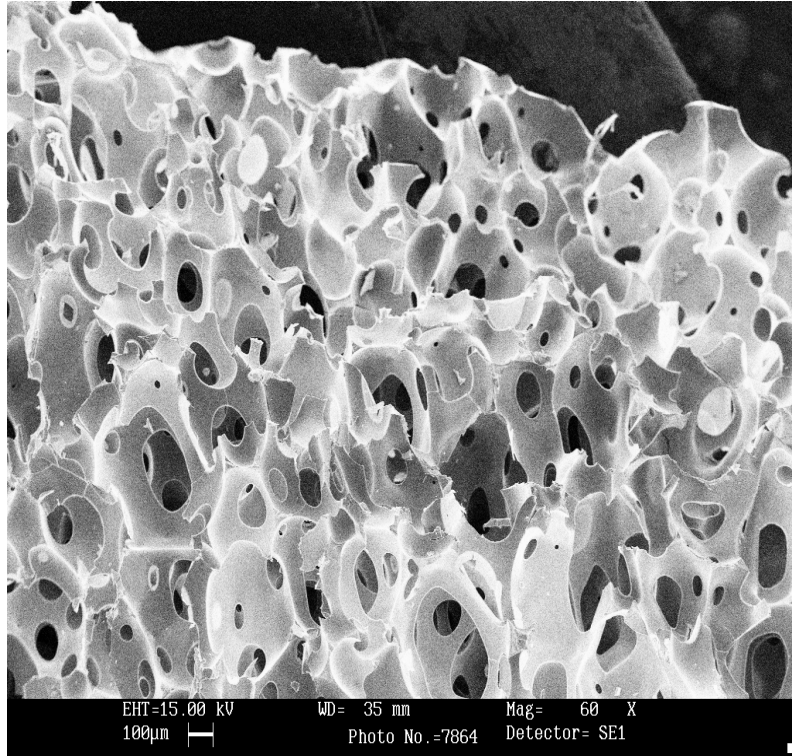
Çizelge-4.1: SAXS analizi sonucunda elde edilen yapısal parametreler

Hidrojeller	SPH ve SPIH örnekler	$\Delta\rho$ ( el./Å <sup>3</sup> ) ( $\rho_1-\rho_2$ )	a (nm) Korelasyon uzunluğu	$\phi_1$ Kesirsel hacim (Polimer icin)	Fon (bck)	$D_f$ (Fraktal Boyut)	k/Q (Å <sup>-1</sup> )	$S_i$ (Å <sup>2</sup> /Å <sup>3</sup> ) Ara yüzey alanı	$R_g$ (Å) Jirasyon Yarıçapı
I. Grup	AAm SPH	2.9	6.8	0.51	145	2.8	0.016	0.050	79.2
	AAm/CH SPIH	3.1	11.3	0.66	20	3.1	0.013	0.041	73.0
II. Grup	AAm-co-AA SPH	3.6	28.8	0.37	233	3.3	0.010	0.031	98.0
	AAm-co-AA/CH SPIH	2.9	12.0	0.26	39	3.0	0.008	0.025	82.0

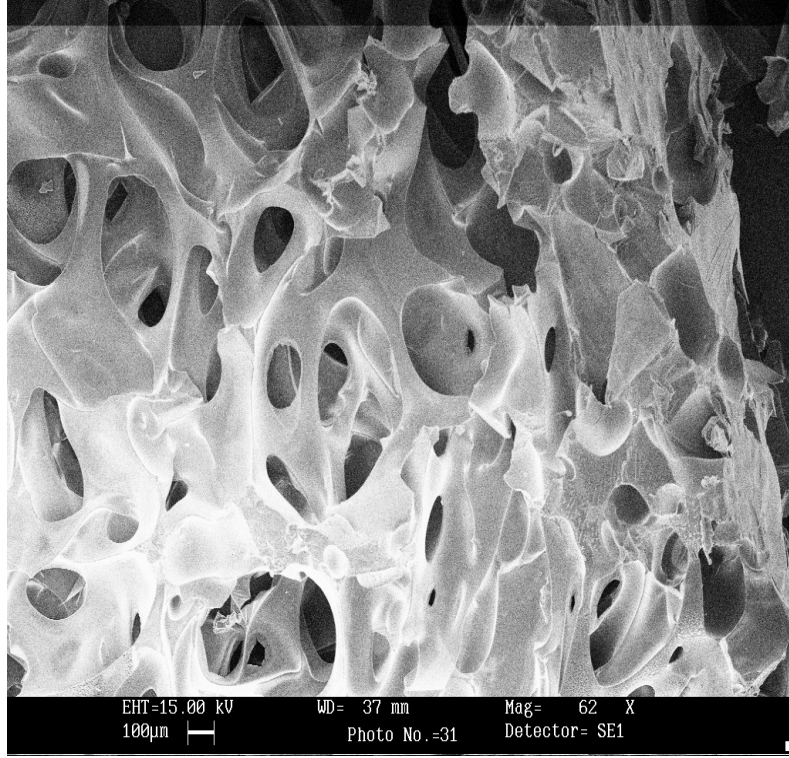
- Jirasyon yarıçapları Guinier yaklaşımından elde edilmiştir.
- Fraktal boyutlar modifiye edilmiş Freltoft from faktörleri kullanılarak fit işlemi sonucunda bulunmuştur.
- Diğer parametreler iki fazlı yapılar için geliştirilen Debye-Anderson-Brumberger (DAB) modeli kullanılarak yine fit işlemi sonucunda belirlenmiştir.

#### 4.1.3.2. SEM ile yapılmış analizler:

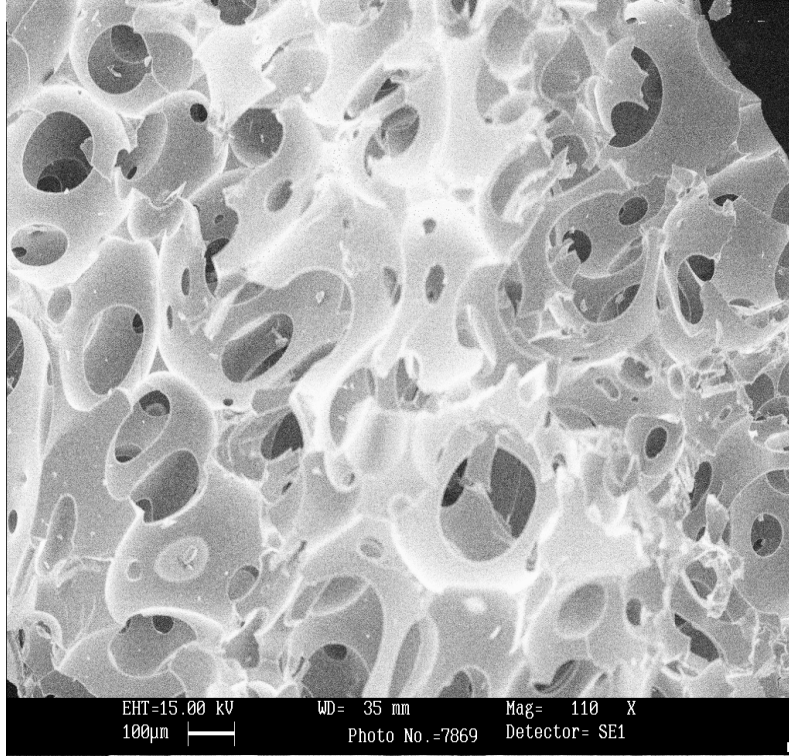
Kurutulmuş hidrojel örnekler SEM ile incelenmiştir. SPH ve SPIH'lerin yüzeyleri ince altın tabaka ile kaplanarak 15 kV gerilim altında SEM ile görüntülenmiştir. Gözenek büyüklüğü SEM resimlerinden belirlenmiştir. Bu bölüm ile ilgili elde edilen sonuçlar Çizelge-4.2 de görülmektedir. SEM görüntülemesi Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde Sayın Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu ve araştırma grubu tarafından elde edilmiştir.



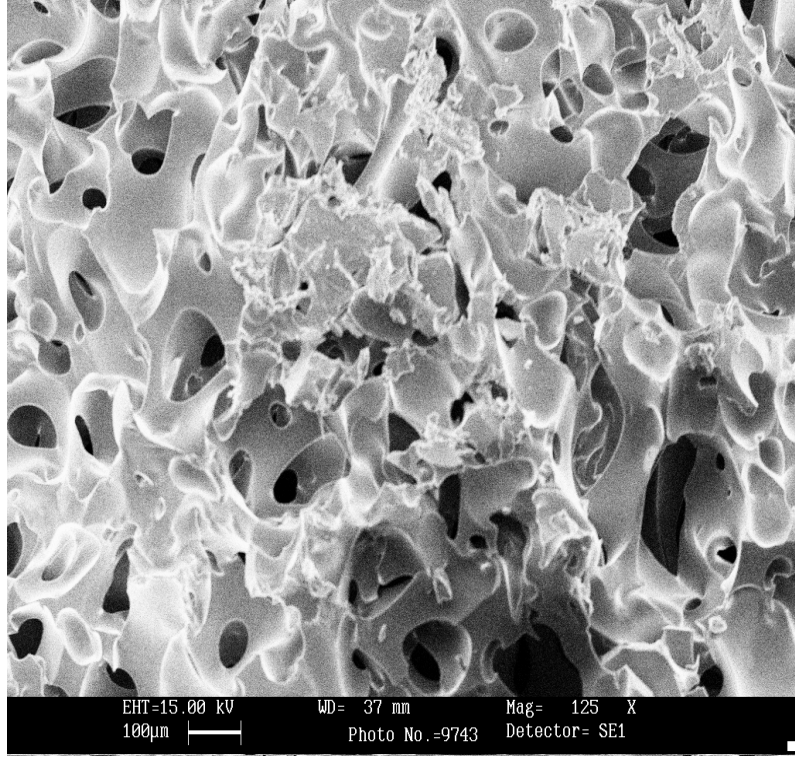
Şekil 4.26: AAm SPH (100 µm EHT=15 kV, WD=35 mm, Mag x 60)



Şekil 4.27: AAm/CH SPIH (100 µm EHT=15 kV, WD=37 mm, Mag x 62 )



Şekil 4.28: AAm-co-AA SPH (100 µm EHT=15 kV, WD=35 mm, Mag x 110)



Şekil 4.29: AAm-co-AA/CH SPIH (100 µm EHT=15 kV, WD=37 mm, Mag x 125)

Çizelge 4.2. Süpergözenekli Hidrojellerin yapısal özellikleri (SPH ve SPIH)

Hidrojeller	SPH ve SPIH örnekler	Gözenek büyüklüğü (µm)	Gözenek büyüklüğü dağılımı (µm)	Isıl bozunma Sıcaklığı* (°C)
I. Grup	AAm SPH	101 ± 60	27–200	190,2
	AAm/CH SPIH	65 ± 21	19–130	154,9
II. Grup	AAm-co-AA SPH	148 ± 90	38–338	218,8
	AAm-co-AA/CH SPIH	87 ± 53	29–212	178,0

\* Örneğin bozunmaya başladığı sıcaklık değeri

## 4.2. Polimer Kaplanmış Manyetik Parçacıklar

### 4.2.1. Polimer kaplı manyetik parçacıkların önemi

Manyetik nano-parçacıkların üretimleri düşük maliyetli olmakla birlikte uygulama alanları oldukça geniştir. Bu yüzden bilimsel araştırmalar için oldukça ilgi çekici malzemelerdir. Fakat toksik etkileri nedeni ile insan vücudundaki (*in vivo*) kullanımları sınırlıdır. Bu durumda nano-parçacıklar toksik etkileri ortadan kaldıran polimerler ile kaplanarak vücut içinde rahatlıkla kullanılabilirler [Sayar *vd*, 2006].

Doğal veya sentetik polimerlerle kaplanmış manyetik nanoparçacıklar, tıp alanında, teşhis ve tedavide (güdümlü ilaç yapımında ve tıbbi görüntüleme), biyolojik ayırmada ve algılamada, doku mühendisliğinde, DNA veya protein gibi biyolojik yapıların tutulmasını sağlamada ve hipertermia tedavisinde kullanılmaktadır. Ferrofluidlerin magneto-reolojik özelliklerinin avantajlarını kullanarak bazı mekanik ve elektronik aletler yapılmaktadır [Cho *et al*, 2007].

Bu çalışmada Poli(St-co-PEGEEM-co-DMAPM) [poli(stiren/ polietilenglikol etiletermetakrilat/ dimetilaminopropilmetakrilamid)] terpolimeri ve Poli(St-co-PEGMA-co-DMAPM) [poli(stiren/ polietilenglikol metakrilat/dimetilaminopropilmetakrilat)] terpolimeri ile kaplanarak hazırlanan magnetit ( $Fe_3O_4$ ) nano-parçacıklar SAXS ve DLS (dinamik ışık saçılması) yöntemiyle incelenmiştir. Nano-parçacıkların jirasyon yarıçapları ve çoklu dağılım indeksleri belirlenmiştir.

### 4.2.2. Parçacıkların sentezlenmesi

İncelenen parçacıklar Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Erhan Pişkin ve araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir.

Manyetik olarak yüklenmiş, yüzeylerinde fonksiyonel gruplar taşıyan nano-parçacıklar iki aşamada hazırlanırlar. İlk aşamada magnetit ( $Fe_3O_4$ ) nano-parçacıkları  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  ve  $FeCl_3 \cdot H_2O$  sulu çözeltileri NaOH çözeltisi kullanılarak beraber çökelme (co-precipitation) yöntemi ile elde edilirler (bkz. 4.2.3.1.).

120 mL  $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  iyonlarını içeren tuzların sulu çözeltisi ve 120 mL 5M'lık NaOH çözeltisi, 80°C'de,  $N_2$  basıncı altında 160 mL distile suyla dolu pyrex reaktörde karıştırılır. Siyah çökelti hemen oluşur. Ama çözelti, 2 saat boşunca belirli sıcaklık ve karıştırma hızında, 10mL %25'lik TMAOH (tramethylammonium hydroxide) ekleyerek karıştırılmaya devam edilir. TMAOH magnetit parçacıklarını stabilize etmek için kullanılır.

İkinci aşamada bu parçacıklar polimerle kaplanır. Bu amaçla klasik emülsiyon polimerizasyonu (Conventional Emulsion Polymerization) yöntemi kullanılır. Yüzey aktif madde, daha önce pyrex reaktörde hazırlanmış %2'lik 100 mL magnetit çözeltisi içerisine eklenir. Comonomer karışımı ultrasonic banyoda yarım saat karıştırılarak, magnetit nanoparçacıkların ve monomerlerin homojen dağılımı sağlanır. Polimerizasyona başlamadan önce çözelti içine başlatıcı eklenir. Karışımdaki çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için çözelti üzerine 1-2 dakika azot gazı üflenir. Polimerizasyon 65°C sabit sıcaklıktaki çalkalama banyosunda azot gazı basıncı altında 24 saatlik bir sürede gerçekleşir. Polimerizasyondan sonra manyetik polimerik nano parçacıklar, yüzey aktif maddeleri ve reaksiyona girmemiş monomerleri temizlemek için methanol ve su ile bir kaç defa yıkanır. Manyetik nano-parçacıklar bir mıknatıs yardımıyla toplanır ve distile su ile bir kaç defa yıkanır. Nano parçacıkların polimer kaplanmış ve kaplanmamış olanlarını ayırt edebilmek için 0.1M'lık  $H_2SO_4$  çözeltisine konulur. Son aşamada polimer kaplanmış nano-parçacıklar deiyonize su ile yıkanır.

#### **4.2.3. Polimer kaplı parçacıkların sentezinde kullanılan yöntemler**

##### **4.2.3.1 Beraber çökeltme (Co-precipitation) yöntemi**

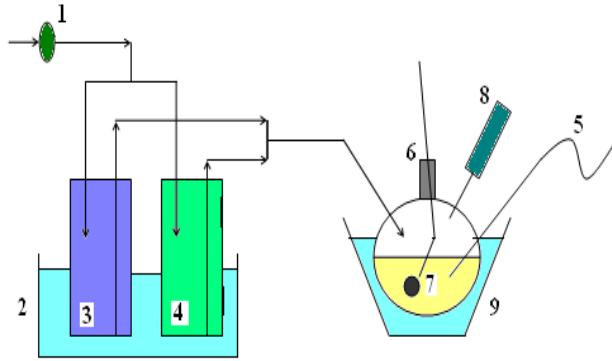
Bu yöntem Şekil 4.30 ve bölümün sonundaki kimyasal tepkime incelenerek anlaşılabilir.

Tepkimeye girenler: 1.25 M  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$       5 M  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Çökeltme ajanı: 5 M NaOH

Karıştırma hızı: 2000 rev./min

Sıcaklık: 80 °C, pH: 12, 2 saat, N<sub>2</sub> atm.



1: Vana, 2: Su banyosu, 3: Ferrous ve Ferric çözeltileri,

4: NaOH çözeltisi, 5: Kontrollü termometre,

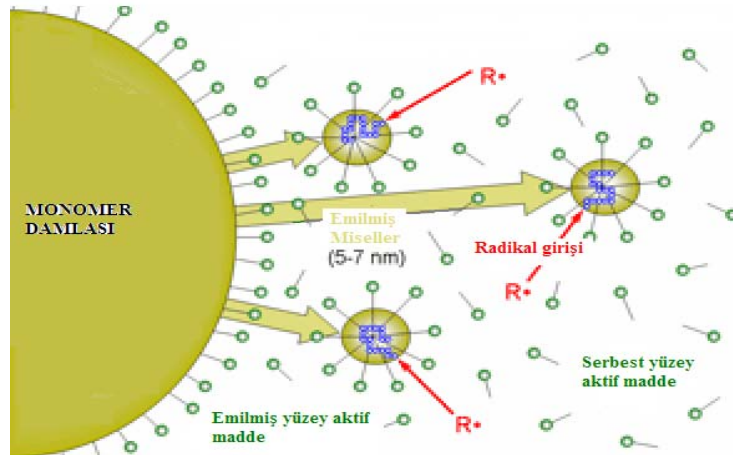
6: Reaktör, 7: Karıştırıcı, 8: Reflü soğutucu,

9: Elektrikli ısıtıcı.

Şekil 4.30: Beraber çökeltme yöntemi deneysel düzeneği



#### 4.2.3.2. Klasik emilsiyon polimerizasyonu (Conventional Emulsion Polymerization) yöntemi



Şekil 4.31: Klasik polimerizasyon işlemi

Bu yöntemde, monomer damlasında ve ortamda bulunan serbest yüzey aktif maddeler 5-7 nm'lik manyetik parçacıklar üzerine tutunurlar.

#### 4.2.4.İncelenen örnekler

Bu çalışmada magnetit ( $Fe_3O_4$ ) nano-parçacıklar çekirdek olarak, Poli(St-co-PEGEEM-co-DMAPM) [poli(stiren/ polietilenglikol etiletermetakrilat/ dimetilamino propilmetakrilamid)] terpolimeri ve Poli(St-co-PEGMA-co-DMAPM) [poli(stiren/polietilenglikolmetakrilat/ dimetilamino propilmetakrilat)] terpolimeri ile kaplanmış ve böylece iki tür örnek (EEM ve MA) hazırlanmıştır.

**Manyetik Çekirdek (Core):**  $Fe_3O_4$  nano-parçacıklar

**EEM:** Poli(St-co-PEGEEM-co-DMAPM)

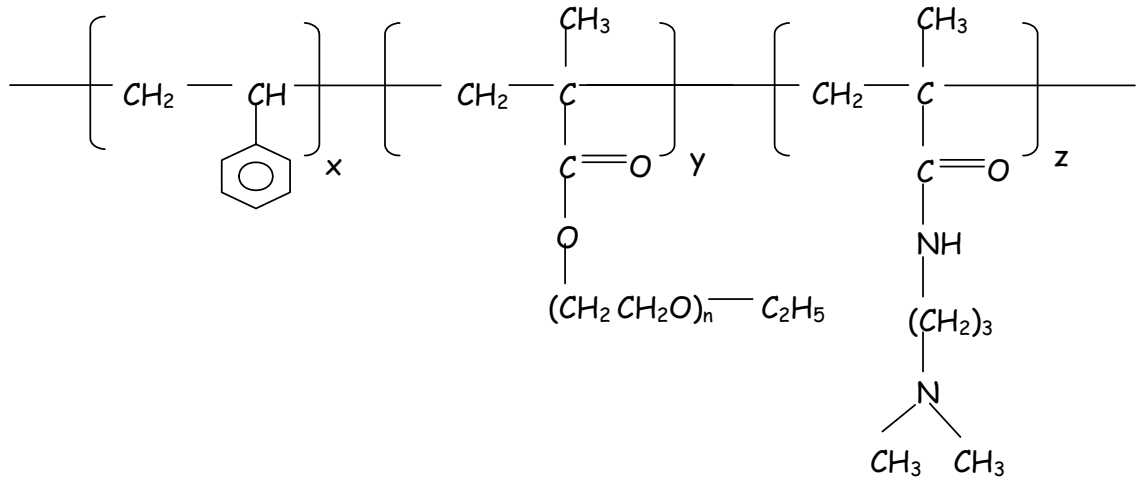
[poli(stiren/polietilenglikol etiletermetakrilat/ dimetilamino propilmetakrilamid)] terpolimeri ile kaplanmış nano-parçacıklar

**MA:** Poli(St-co-PEGMA-co-DMAPM)

[poli(stiren/polietilenglikolmetakrilat/ dimetilamino propilmetakrilat)] terpolimeri ile kaplanmış nano-parçacıklar

**PEG-EEM:** Poli(St-co-PEGEEM-co-DMAPM)

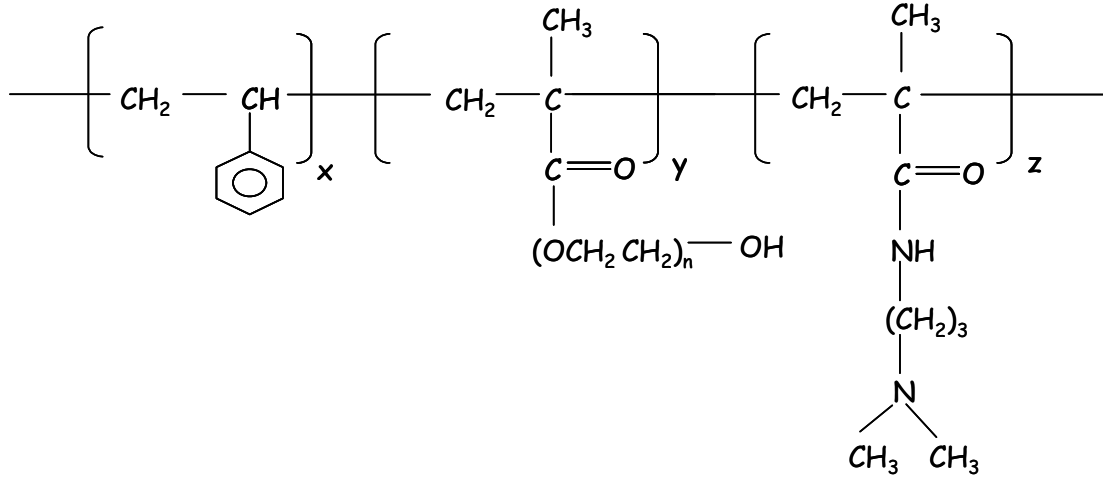
[poli(stiren/ polietilenglikoletiletermetakrilat/ dimetilamino propilmetakrilamid)] terpolimeri



Şekil 4.32: PEG-EEM terpolimerinin kimyasal yapısı

**PEG-MA:** Poli(St-co-PEGMA-co-DMAPM)

[poli(stiren/polietilenglikolmetakrilat/ dimetilamino propilmetakrilat)] terpolimeri



Şekil 4.33: PEG-MA terpolimerinin kimyasal yapısı

#### 4.2.5.Yapı analizi

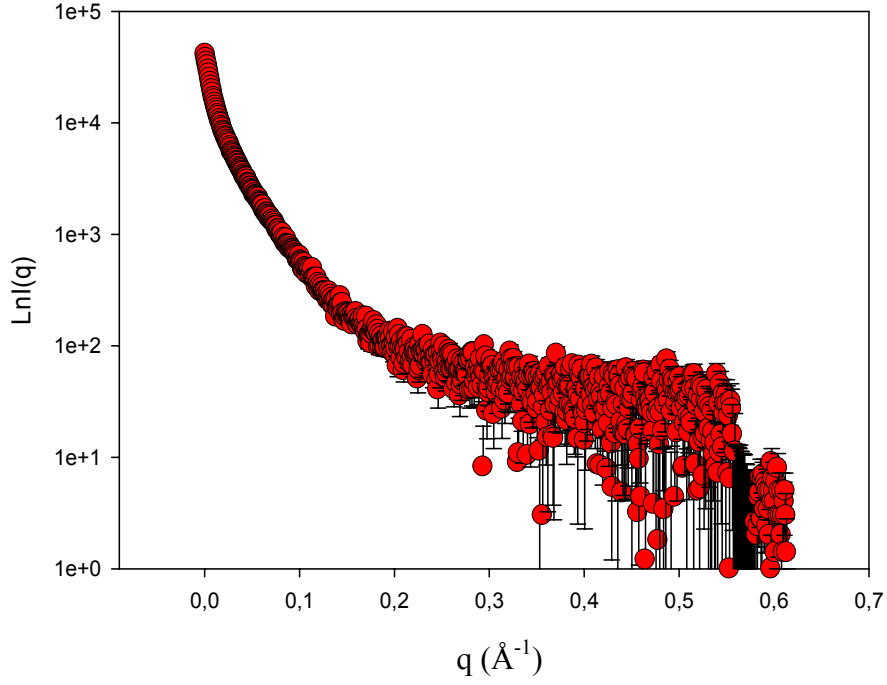
##### 4.2.5.1. SAXS yöntemi ile yapılan analizler

SAXS ölçümlerinde ve deneysel verilerin işlenmesinde aşağıda açıklanan yol izlenmiştir.

- Bütün örnekler ayrı ayrı saf su içinde quartz-kapiler tüplerde incelenmiş ve saçılma deneyleri çizgi kolimatörlü SAXS kamerası kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra saf suyun saçılma eğrisi örneğin saçılma eğrisinden çıkarılarak sadece manyetik nano parçacıklara ait saçılma desenleri elde edilmiştir. Çizgi kolimatörden kaynaklanan yayılma etkisi (smearing) gerekli düzeltmelerle giderilmiştir. Sonuç olarak elde edilen saçılma şiddetleri, saçılma vektörünün bir fonksiyonu olarak,  $[Lnl(q)-q]$  şeklinde aşağıda grafiğe geçirilmiştir.

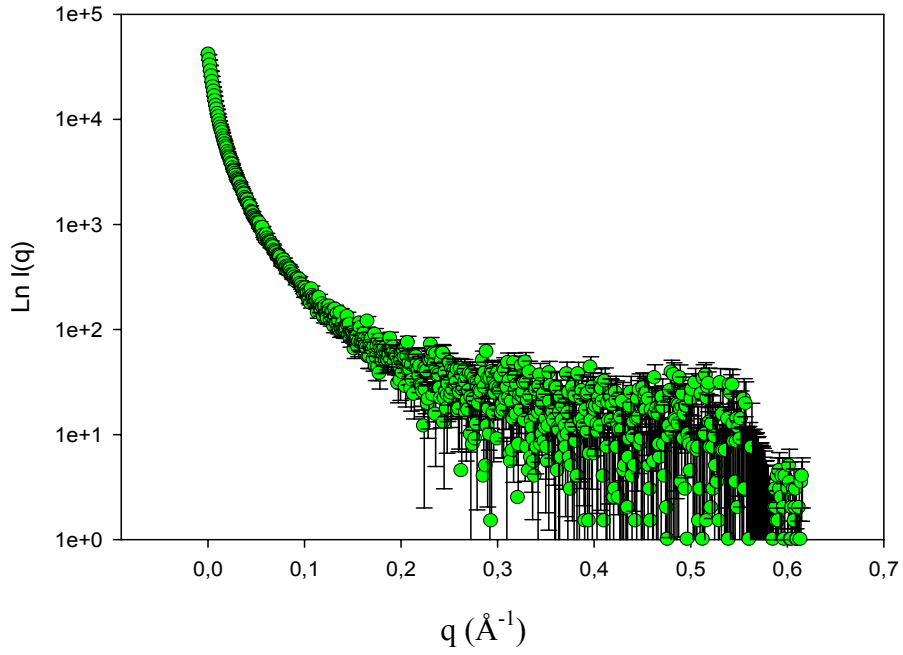
“\*.p00” uzantılı bir dosya olarak alınan veriler EasySwaxs programı ile açılmıştır. Su fonunun çıkarılması ve yayılma etkisi ile ilgili düzeltmeler bu program yardımı ile yapılmıştır. Düzeltilmiş veriler “\*.dat” uzantılı bir dosya

olarak kaydedilmiştir. Ayrıca Origin programı yardımıyla veriler Excel ve Sigma Plot gibi programlar tarafından açılacak başka bir “.dat” uzantılı ASCII formatına çevrilmiştir. Aşağıdaki grafikler Sigma Plot programı ile çizilmiştir.



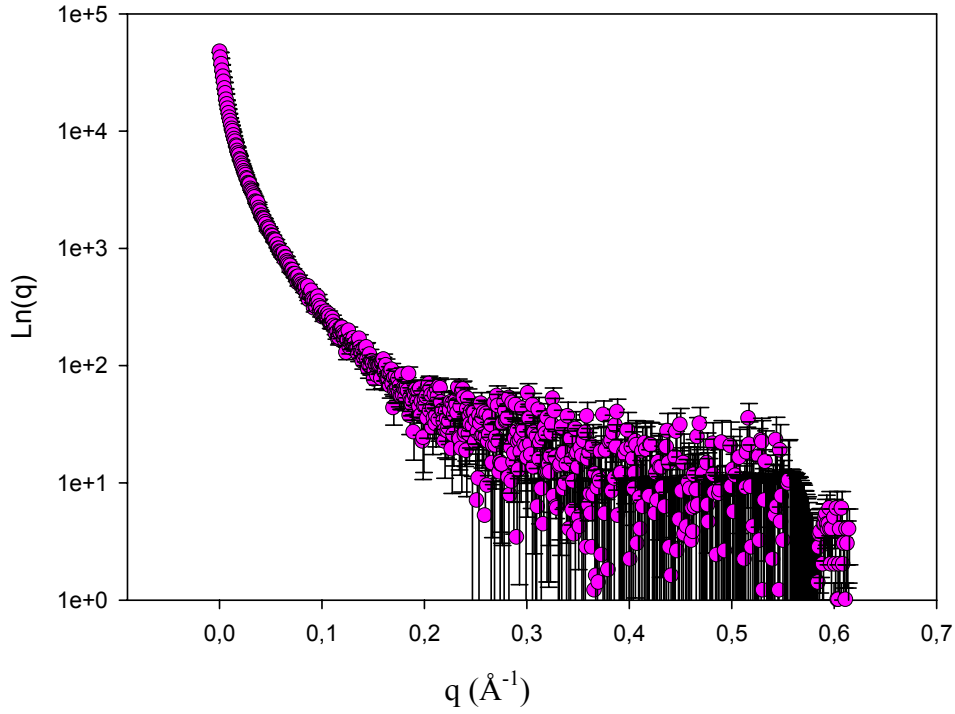
Şekil 4.34:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  çekirdeğinin saçılma eğrisi

EEM



Şekil 4.35: EEM için saçılma eğrisi

## MA



Şekil 4.36: MA için saçılma eğrisi

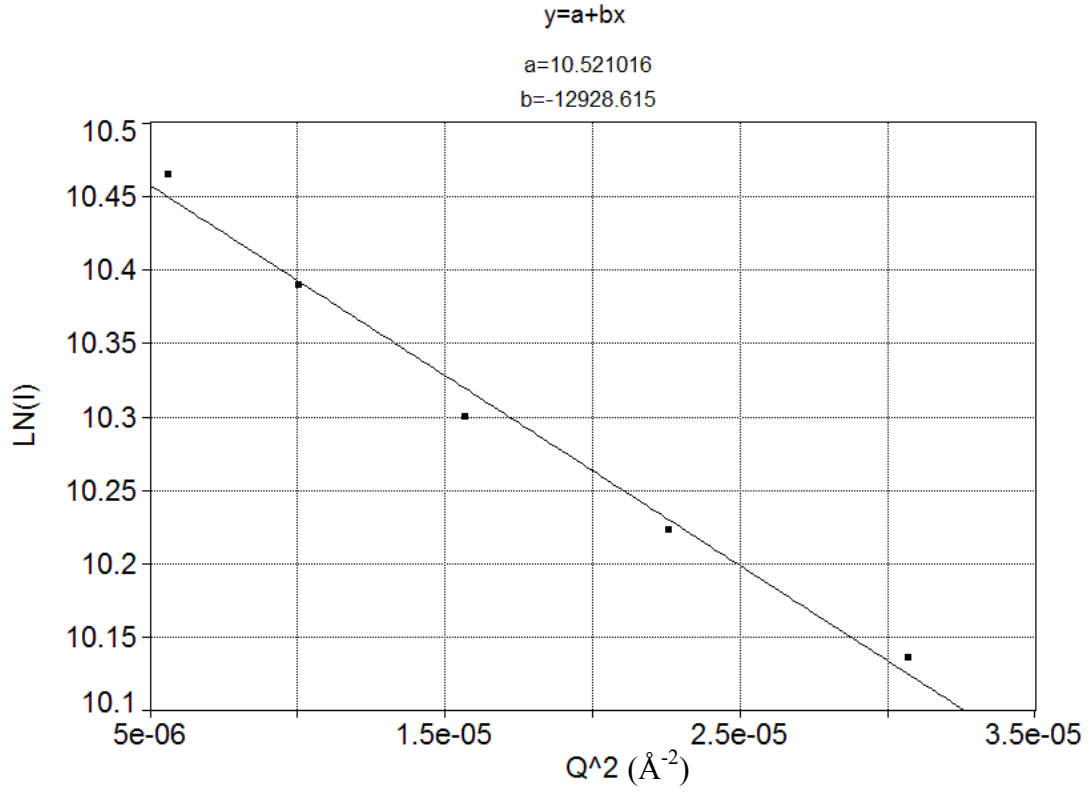
PEG-EEM ve PEG-MA polimerlerinin saçılma eğrileri suyun saçılma eğrisine çok yakın bir desen gösterdiğinden farka ait saçılma deseni elde edilememiştir.

- Her bir örnek için jirasyon (Guinier) yarıçapını bulmak amacıyla Guinier grafikleri çizildi. Bu grafikler  $\ln I(q)-q^2$  (logaritmik saçılma şiddeti-saçılma vektörünün karesi) grafikleridir. Denklem (2.56) ile verilen,

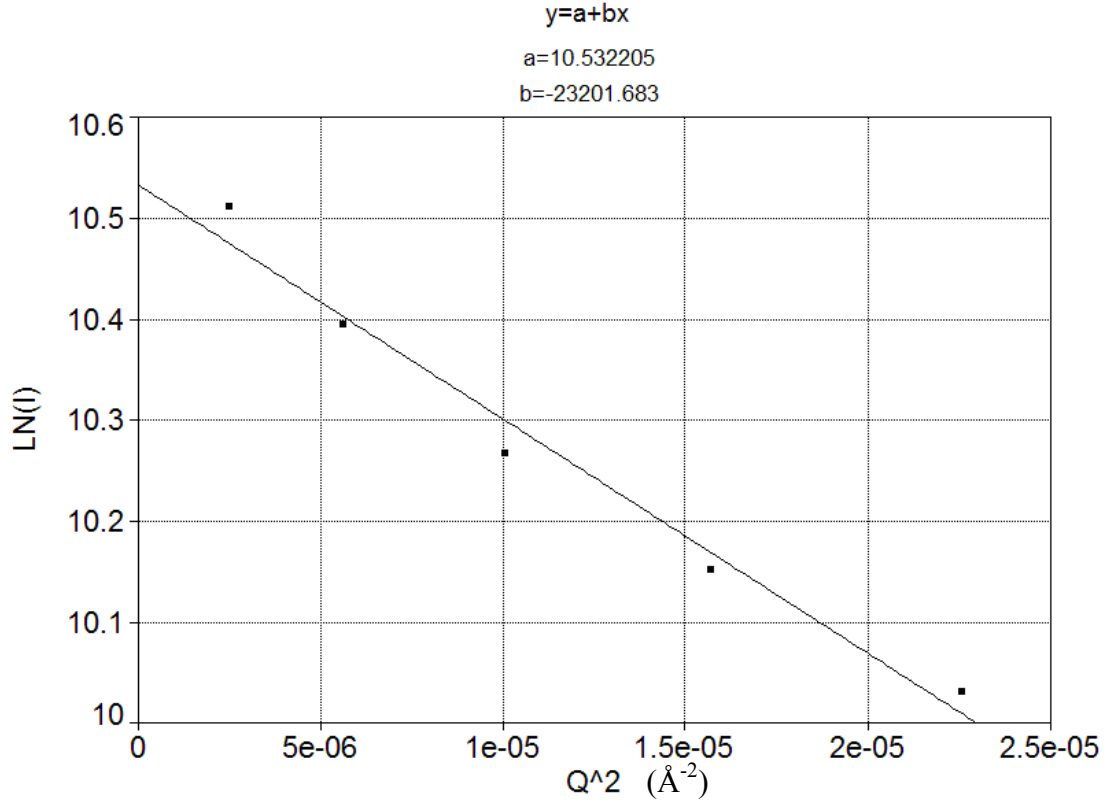
$$I(q) = I(0) \exp\left[-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right] \text{ bağıntısı gereğince, bu grafiklerin eğimleri } -\frac{R_g^2}{3}$$

değerini vermektedir.

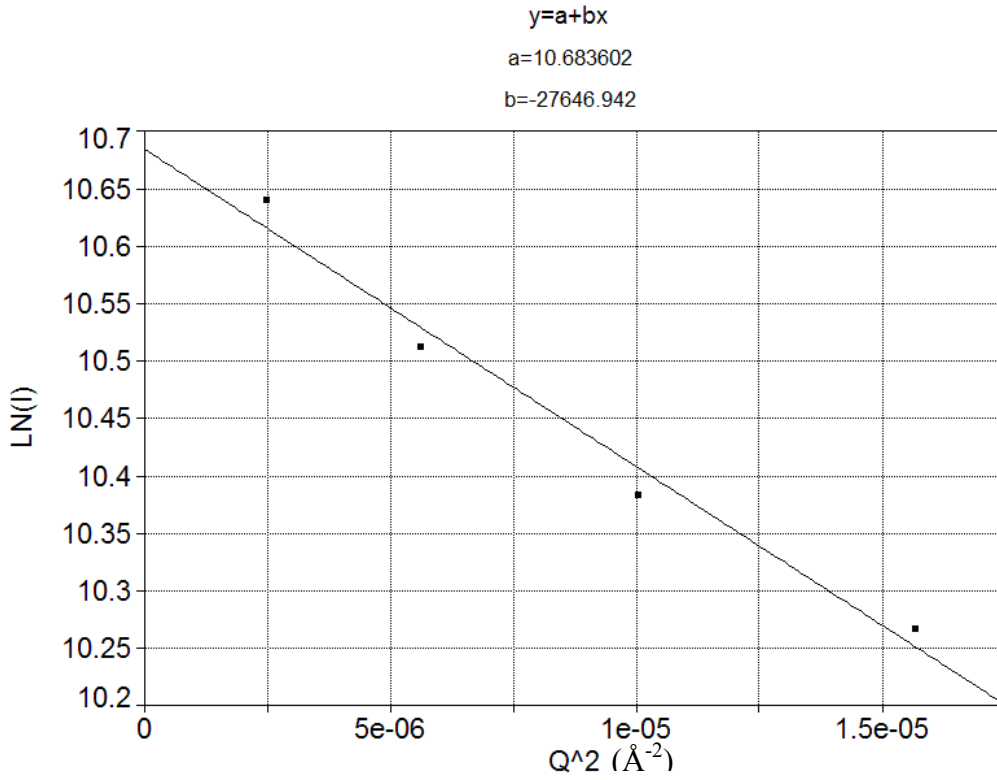
Her üç örnek için Guinier grafikleri (Şekil 4.37-4.39) ve Guinier yarıçapları ile ilgili hesaplamalar aşağıda sunulmuştur. Guinier grafikleri “Table Curve” programı yardımıyla çizilmiştir.



Şekil 4.37:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  çekirdeğinin Guinier grafiği



Şekil 4.38: EEM için Guinier grafiği



Şekil 4.39: MA için Guinier grafiği

y=a+bx doğrularının eğimini veren b değeri eşitlik (2.56) gereğince 3 ile çarpılıp, bulunan sayının karekökü alındığında Guinier yarıçapları sırasıyla,

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-parçacıkları için,  $R_g=197 \pm 16 \text{ \AA}$

EEM parçacıkları için,  $R_g=264 \pm 21 \text{ \AA}$

MA parçacıkları için,  $R_g=288 \pm 26 \text{ \AA}$

olarak belirlenmiştir.

- Bu aşamada her bir örnek için Porod grafikleri çizilmiştir.

- $$R_p = \frac{3V}{S} = \frac{3 \lim_{q \rightarrow \infty} (I(q) \cdot q^4)}{\pi(1-f_v) \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq}$$
 bağıntısı yardımıyla nano-parçacıkların Porod

yarıçapları ve hacimleri hesaplanmıştır. Porod yarıçapı bağıntıdan

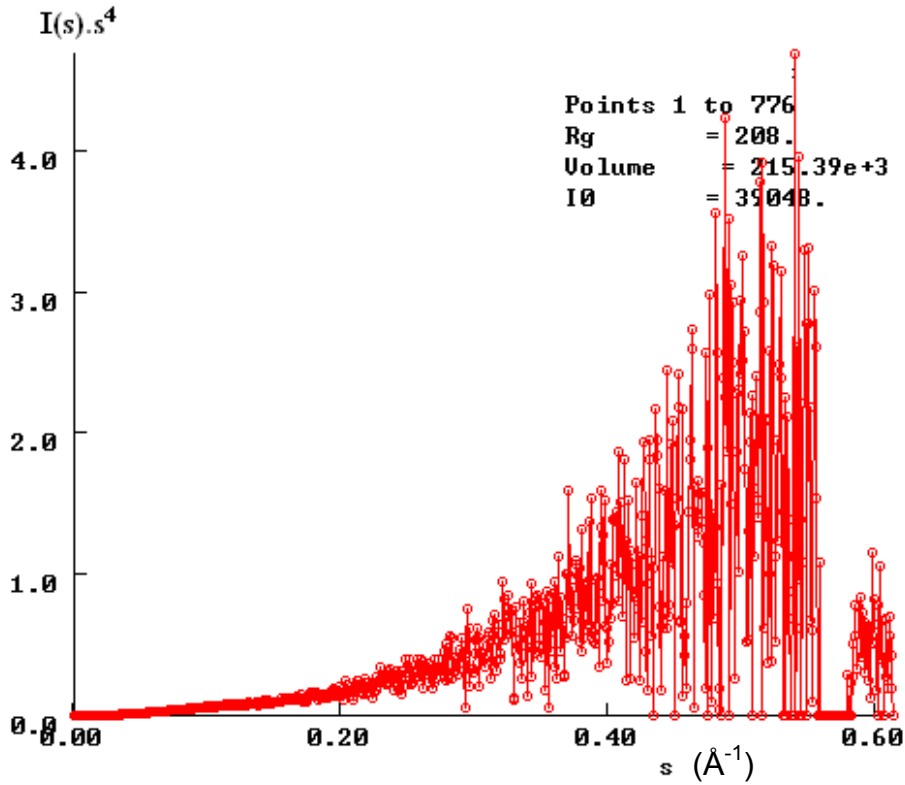
görüldüğü gibi birden daha çok farklı fazdan oluşmuş sistemler için hacim-yüzey oranı hakkında bilgi veren bir niceliktir.

Aşağıda, her bir örnek için çizilen Porod grafikleri ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

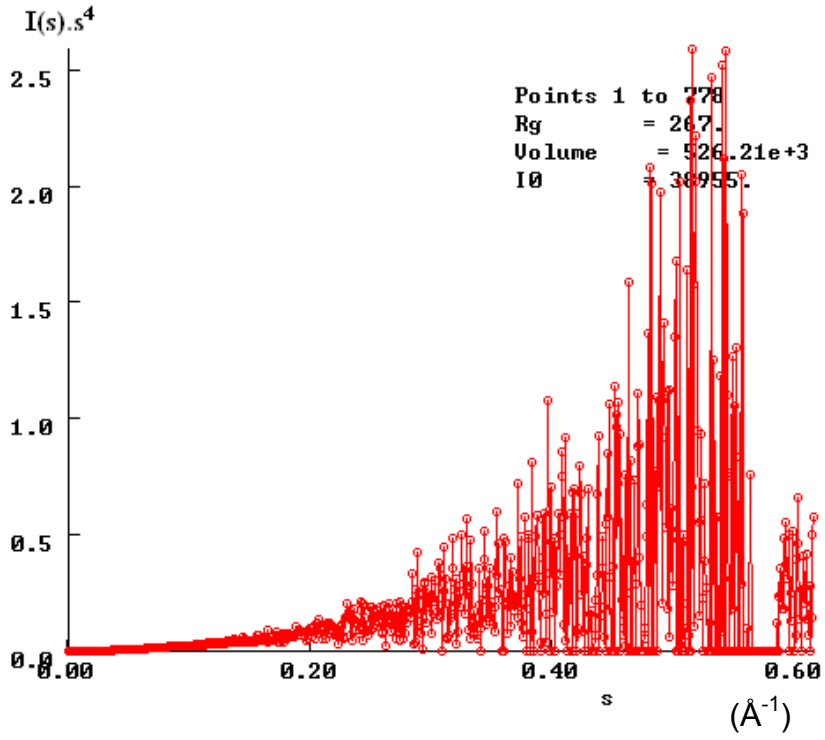
Grafiklerde  $q$  değerlerinden başka  $x$  eksenini için başka değerlerde kullanılabilir.

Bunlar algıçtaki kanal numaraları,  $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$  olmak üzere  $s = \frac{2\pi}{q}$ ,  $d = \frac{1}{s}$  ve

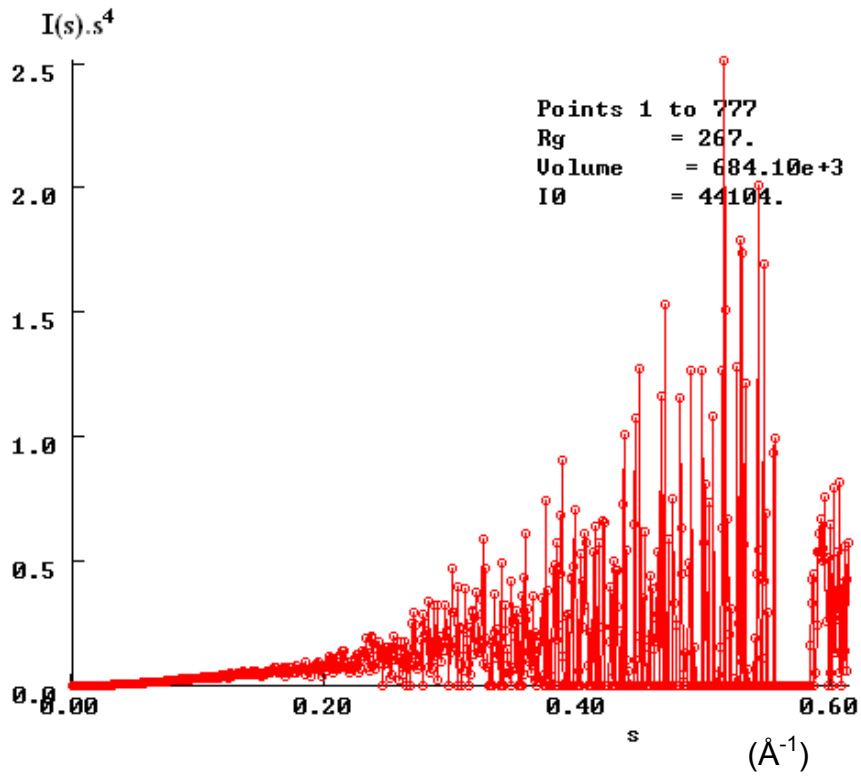
değerleri olabilir. Aşağıdaki grafikler  $s$  değerlerine göre verilmiştir.



Şekil 4.40: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> çekirdeğinin Porod grafiği



Şekil 4-41: EEM için Porod grafiği



Şekil 4.42: MA için Porod grafiği

- Bu kesimde teorik olarak hesaplanmış saçılma eğrisiyle deneysel olarak alınan veriler karşılaştırılmıştır. Bu iki eğrinin uyumuyla (fit işlemi ile) incelediğimiz örneklerle ilgili nano sisteme ait yapısal parametrelere ulaşılmıştır.

Nano yapının şeklini ifade eden form faktörü fonksiyonu “MathCad Professional” programı ile yazılmıştır. Daha sonra bu fonksiyon “IGOR Pro-5 programı” nda verilerin çözümlenmesinde model olarak kullanılmıştır.

- $Fe_3O_4$  nano-parçacıkları için ilk önce kürelerden oluşan bir sistem yaklaşımı yapılmıştır. Bu yaklaşımın uygun olmadığı fit işlemi sonucunda görülmüştür.

Ardından, benzer sistemler için denenen elipsoid modeli de kullanılarak verilerin uyumluluğuna bakılmıştır. Elipsoid parçacıklardan oluşmuş böyle bir sistem için ise deneysel verilerle çok daha iyi uyum gözlenmiştir.

Elipsoid bir sistem için form faktörü  $P(q)$  ,

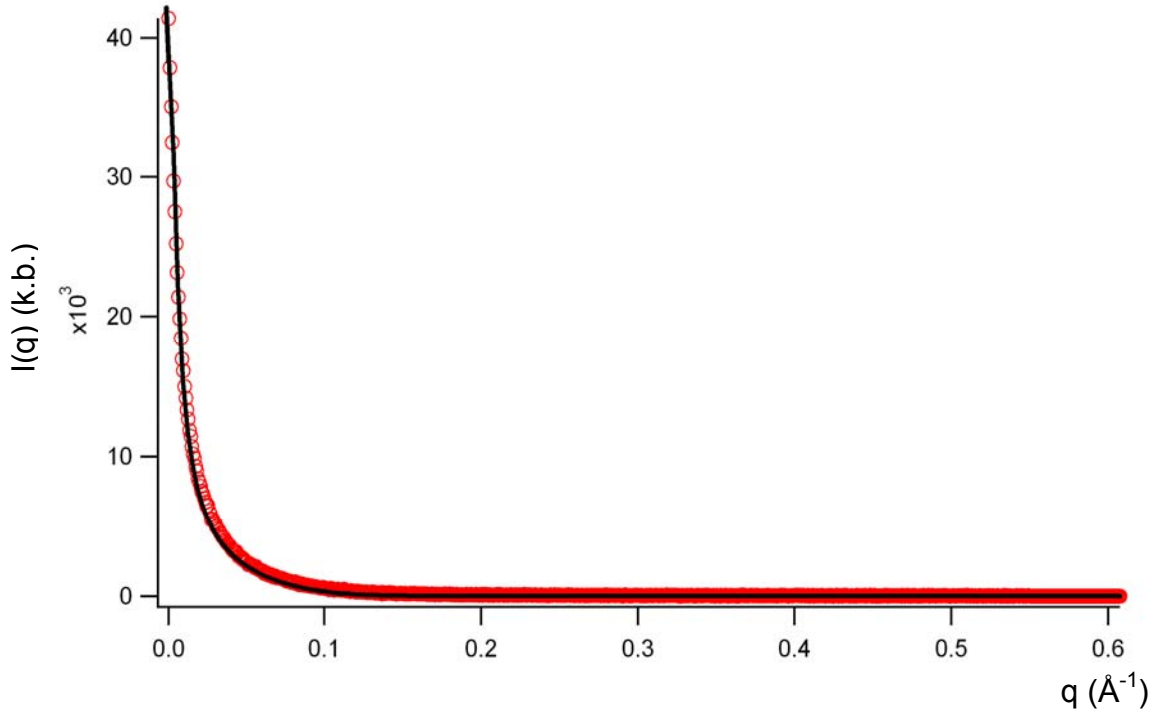
$$P(q) = \frac{\eta}{V} (\rho_{elipsoid} - \rho_{\text{çözücü}})^2 \int_0^1 f^2 \left[ qr_b (1 + x^2 (v^2 - 1))^{\frac{1}{2}} \right] dx \quad , \quad v = \frac{r_a}{r_b} \quad (4.5)$$

$$f(z) = 3V_{elipsoid} \frac{(\sin z - z \cos z)}{z^3} \quad (4.6)$$

$$V_{elipsoid} = \frac{4}{3} \pi r_a r_b^2 \quad (4.7)$$

şeklinde verilir. Form faktörü yardımı ile saçılma şiddeti  $I(q) = \phi^* P(q)$  olarak ifade edilebilir [Svergun et al, 1987]. Burada  $\phi$  , birim hacimde bulunan parçacık sayısıdır. Bu saçılma ifadesi aynı zamanda parçacıkların birbiri ile etkileşmediği ve seyreltik ortamda olduklarının bir göstergesidir.

Bu durumda, şekillerdeki (Şekil 4.43-4.46) yuvarlak noktalar deneysel verileri göstermektedir. Sürekli eğri ise kuramsal olarak yukarıda verilen form faktörüne göre hesaplanmış saçılma eğrisidir.

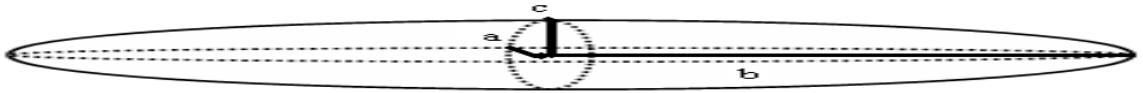


Şekil 4.43: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> çekirdeğinin elipsoid model ile uyum grafiği

Bu eğriye göre,

$$r_a=r_c= 25 \pm 5 \text{ \AA}$$

$r_b= 471 \pm 3 \text{ \AA}$  bulunmuştur.



Şekil 4.44: Çekirdek için hesaplanan değerlere göre model yapı

Matematiksel boyutlar oluşumun aslında çubuk (rod) modeli ile de uyum gösterebileceğine işaret etmektedir.

$$R_g^2 = \frac{r_a^2 + r_b^2 + r_c^2}{5} \text{ bağıntısından } R_g = 211 \pm 4 \text{ \AA} \text{ olarak bulunur.}$$

- EEM nano-parçacıkları için önerdiğimiz yapı modeli elipsoid çekirdek ve elipsoid kabuklardan oluşan bir sistem olmuştur. Elipsoid çekirdek ve kabuklardan oluşan sistem, deneysel verilerle çok iyi uyum göstermiştir.

Bu sistem için form faktörü [Kotlarchyk, 1983],

$$P(q) = \frac{\eta}{V_{kabuk}} \int_0^1 |F(q, r_i, \alpha)|^2 d\alpha \quad (4.8)$$

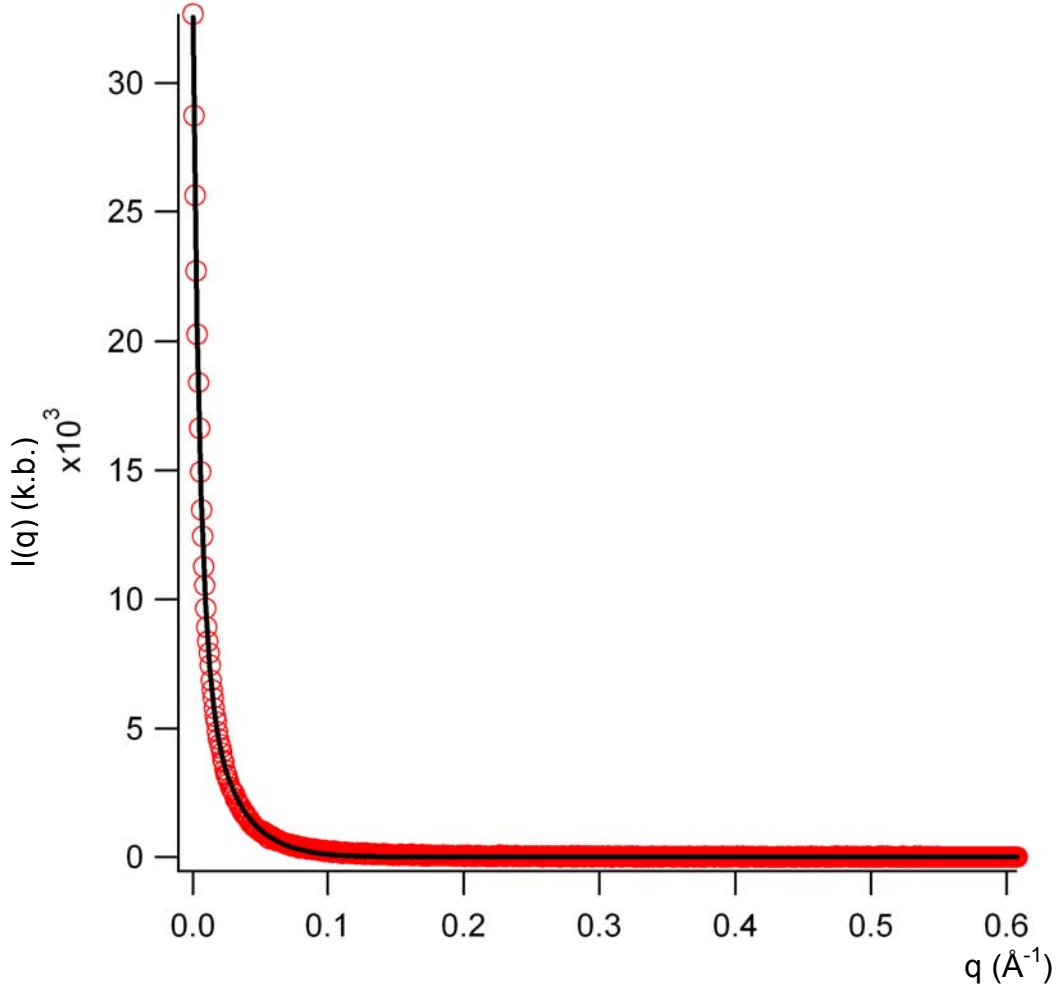
$$F(q, r_i, \alpha) = \frac{3(\rho_{\text{çekirdek}} - \rho_{\text{kabuk}})V_{\text{çekirdek}}j_1(u_{\text{çekirdek}})}{u_{\text{çekirdek}}} + \frac{3(\rho_{\text{kabuk}} - \rho_{\text{çözücü}})V_{\text{kabuk}}j_1(u_{\text{kabuk}})}{u_{\text{kabuk}}} \quad (4.9)$$

$$j_1(z) = \frac{(\sin z - z \cos z)}{z^3} \quad (4.10)$$

$$V_{\text{çekirdek}} = \frac{4}{3}\pi r_{\text{min},\zeta}^2 r_{\text{mak},\zeta} \quad V_{\text{kabuk}} = \frac{4}{3}\pi r_{\text{min},k}^2 r_{\text{mak},k} \quad (4.11)$$

$$u_{\text{çekirdek}} = q \left[ r_{\text{mak},\zeta}^2 (1 - \alpha^2) + r_{\text{min},\zeta}^2 \alpha^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad u_{\text{kabuk}} = q \left[ r_{\text{mak},k}^2 (1 - \alpha^2) + r_{\text{min},k}^2 \alpha^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

bağıntıları ile ifade edilerek yine,  $I(q) = \phi^* P(q)$  eşitliği ile saçılma şiddet değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.45: EEM için saçılma uyum grafiği

Bu eğriye göre,

$$r_{\text{çekirdek,min}} = 25 \pm 6 \text{ \AA}$$

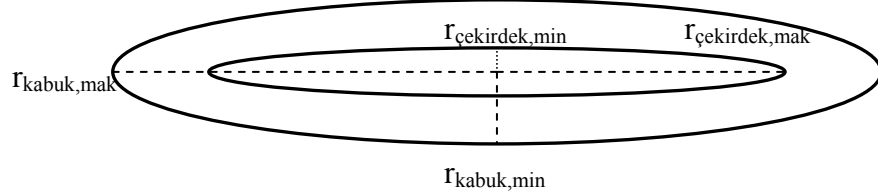
$$r_{\text{çekirdek,,mak}} = 472 \pm 12 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{kabuk,min}} = 60 \pm 5 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{kabuk,mak}} = 1260 \pm 5 \text{ \AA} \text{ bulunmuştur.}$$

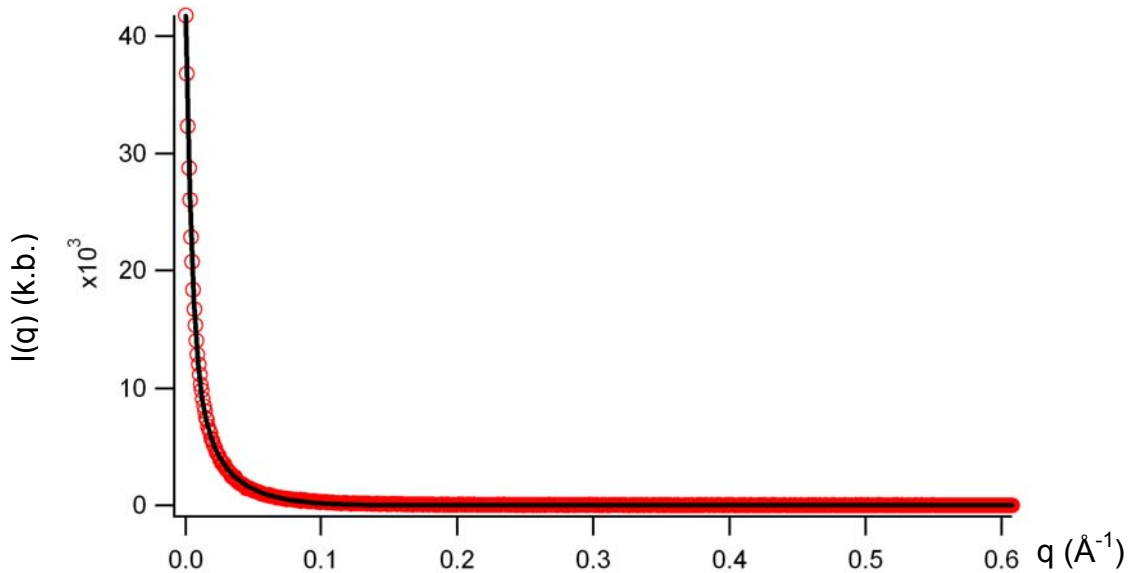
$$R_g^2 = \frac{r_a^2 + r_b^2 + r_c^2}{5} \text{ bağıntısından } R_g = 797 \pm 4 \text{ \AA} \text{ olarak bulunur.}$$

Burada  $r_b=r_c$  olarak bulunmuştur. Yani elipsoid çekirdek ve elipsoid kabuğun ara kesiti aynı merkezli iki daire ile ifade edilmektedir. Dairenin iç yarıçapı  $r_{\text{çekirdek,min}}$ , dış yarıçapı  $r_{\text{kabuk,min}}$  dur.



Şekil 4.46: EEM için hesaplanan değerlere göre model yapı

- MA nano-parçacıkları için de yine aynı elipsoid kabuk modelinin uygun olduğu düşünülerek verilerin uyumluluğuna bakıldı. Elipsoid çekirdek-kabuklardan oluşan sistem, deneysel verilerle uyum göstermiştir. Bir önceki modele ait matematiksel ifadeler bu örnek için de geçerlidir. Uyum sonucu Şekil 4.46'da görülmektedir.



Şekil 4.47: MA kaplı manyetik çekirdeklerin saçılma uyum grafiği

Bu değerlendirmeye göre,

$$r_{\text{çekirdek,min}} = 28 \pm 1 \text{ \AA}$$

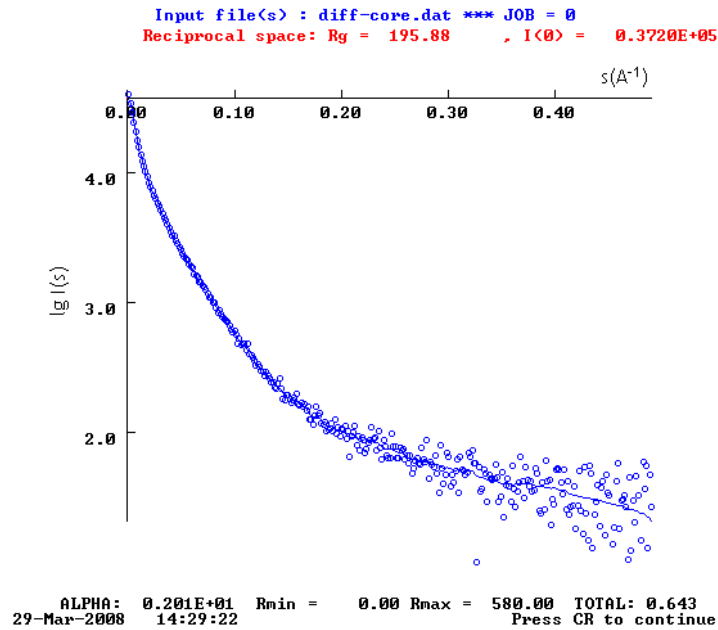
$$r_{\text{çekirdek,,mak}} = 476 \pm 4 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{kabuk,min}} = 70 \pm 9 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{kabuk,mak}} = 2216 \pm 37 \text{ \AA} \text{ bulunmuştur.}$$

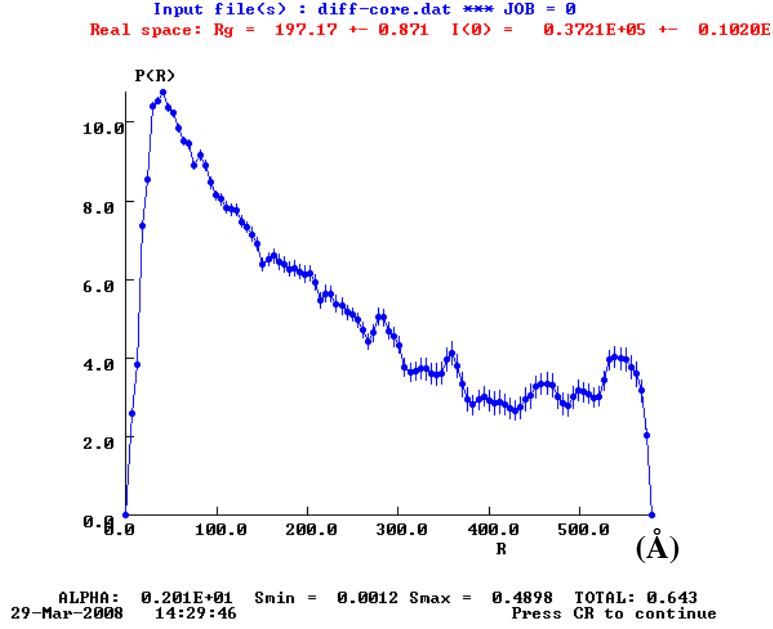
$$R_g^2 = \frac{r_a^2 + r_b^2 + r_c^2}{5} \text{ bağintısından } R_g = 991 \pm 10 \text{ \AA} \text{ olarak bulunur.}$$

- Bu aşamada, sistemi oluşturan parçacıkların jirasyon yarıçapları ve birbirlerine olan mesafelerinin dağılımı (pair distance distribution) GNOM programı [Svergun, 1982] hesaplanmıştır. GNOM programı yardımı ile yapının monodisperse yani tektip yapıdan oluştuğu belirlenmiş ve monodisperse yapıya ait uyuruş eğrisi elde edilmiştir.

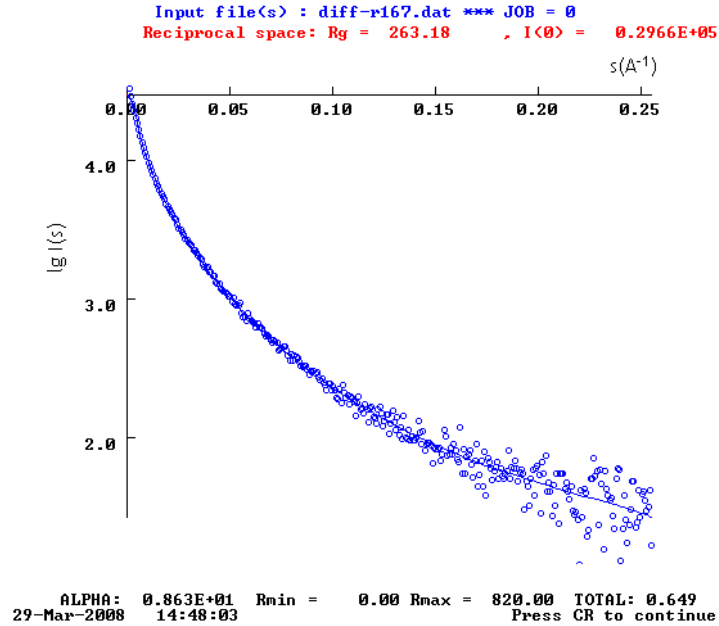


şekil 4.48: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-parçacıklarının saçılma verisinin monodisperse bir sistem olarak saçılma eğrisiyle uyuruş grafiği

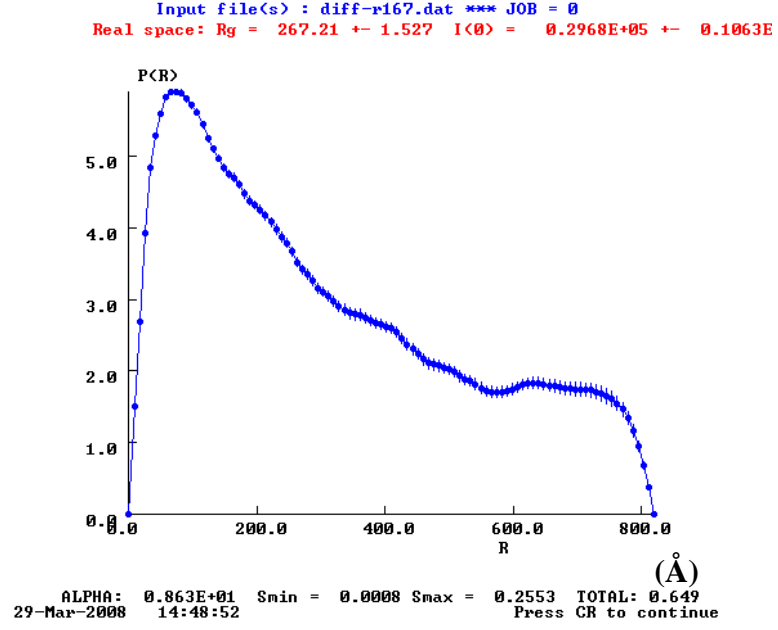
Aynı tek tip yapı modeli diğer iki örnek için de geçerlidir (Şekil 4.50, 4.52). Şekil 4.49, 4.51 ve 4.53'te ise oluşumların birbirine olan uzaklık dağılım grafikleri görülmektedir.



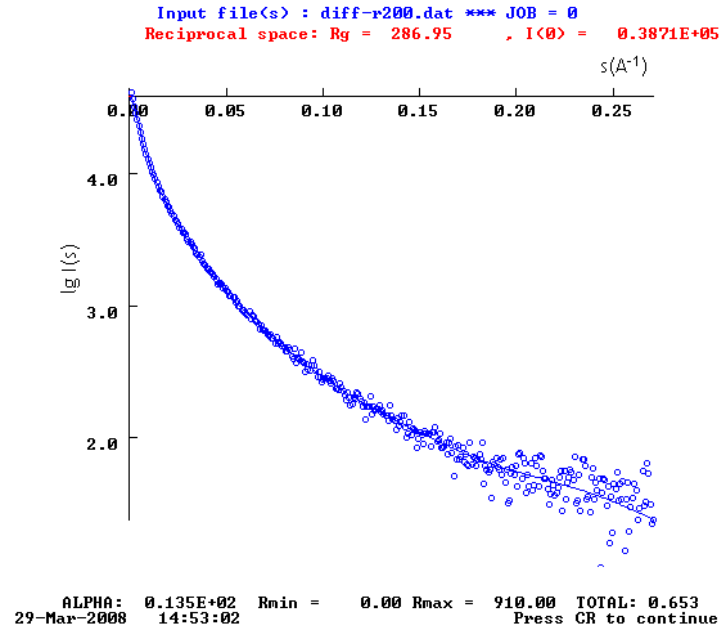
Şekil 4.49: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-parçacıklarının görece konum dağılım fonksiyonu



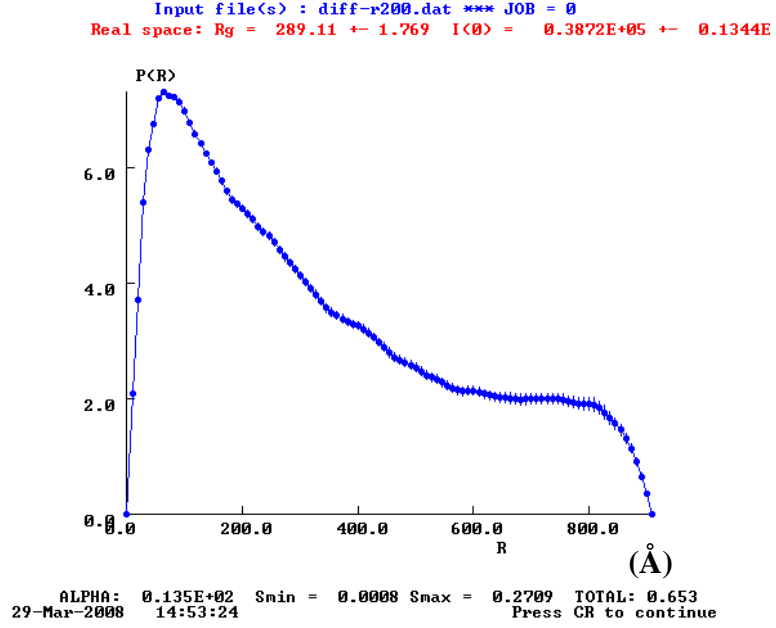
Şekil 4.50: EEM nano-parçacıklarının saçılma verisinin monodisperse bir sistem olarak saçılma eğrisiyle uyum grafiği



Şekil 4.51: EEM nano-parçacıklarının konum dağılım fonksiyonu



Şekil 4.52: MA nano-parçacıklarının saçılma verisinin monodisperse bir sistem olarak saçılma eğrisiyle uyum grafiği



Şekil 4.53: MA nano-parçacıklarının görece konum dağılım fonksiyonu

#### 4.2.4.2 DLS yöntemi ile yapılan incelemeler

Bu kesimdeki çalışmalar Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Vural Bütün tarafından sağlanan laboratuvar imkanlarıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4-54'te DLS ölçümlerinin yapıldığı deney sistemi görülmektedir.



Şekil 4.54: DLS-SLS: ALV \ CGS 3 Compact Goniometer System

Dinamik Işık Saçılması yöntemi çözelti içindeki nano-boyuttaki parçacıkların dış yapı boyutlarını belirlemede ve boyut dağılım analizinde güçlü bir yöntemdir. Foton korelasyon spektroskopisi olarak da bilinir.

Işık, kendi dalga boyu yanında çok küçük olan (< 250 nm) parçacıklara çarptığı zaman her yöne saçılır (Rayleigh saçılması). Eğer ışık kaynağı lazer ise saçılan ışık tek renkli ve gelen ışık ile eş fazlı olacaktır. Bu durumda saçılma şiddetinde zamana bağlı dalgalanmalar gözlenir. Bu dalgalanmaların sebebi çözelti içindeki parçacıkların Brownien hareketi yapmalarıdır. Saçıcı parçacıkların konumları zamana göre değişim gösterdiği için saçılan ışın, saçıcılar etrafında yapıcı veya yıkıcı girişim oluşturacaktır. Bu da saçılma şiddetindeki dalgalanmanın sebebidir. Saçılma şiddetindeki bu dalgalanmalardan Stokes-Einstein denklemi yardımıyla parçacıkların viskozitesi bilinen bir ortamdaki difüzyon katsayıları, hidrodinamik yarıçapları hesaplanabilir.

Bu çalışmada örneklerimiz bu yöntemle karakterize edilmeye çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de ve Şekil 4.55-59'da verilmiştir.

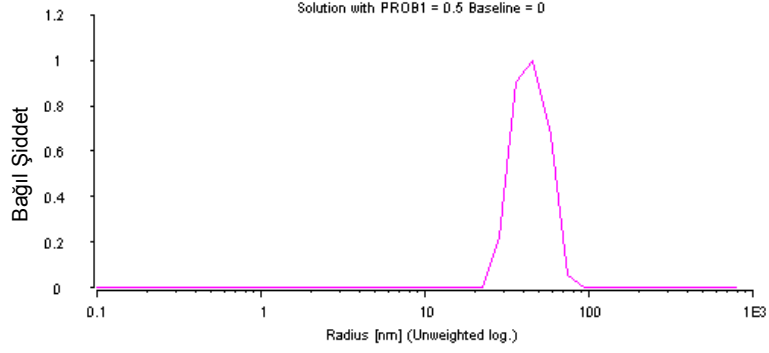
Çizelge 4.3: DLS ve Zeta Sizer ile ölçülen nano oluşum yarıçapları

	DLS (nm)	Zeta-Sizer <sup>*</sup> (nm)	Çoklu dağılım indeksi <sup>**</sup>
Core	25.3	25.5	0.0196
EEM	81.5	83.5	0.0500
MA	44.0	100	0.1470
PEG-MA	30.6	35.5	0.1290
PEG-EEM	43.1	37.5	0.0490

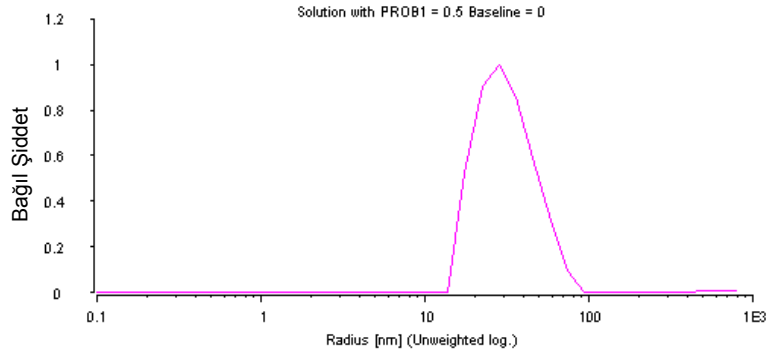
\* Zeta potansiyel, tanecikler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Taneciklerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü

değil, zeta potansiyel değerleri belirler. Zeta Sizer ile incelenen örnek üzerine lazer ışını gönderilir ve Mie saçılması teorisi kullanılarak taneciklerin boyut bilgilerine ulaşılır.

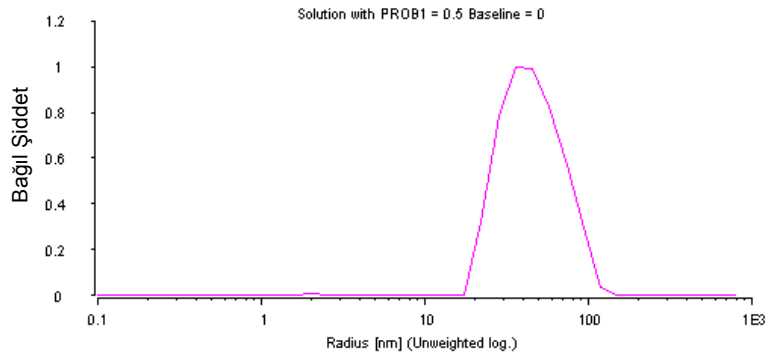
\*\* Parçacık boyutundaki dağılımın (polidispersite) bir ölçüsüdür.



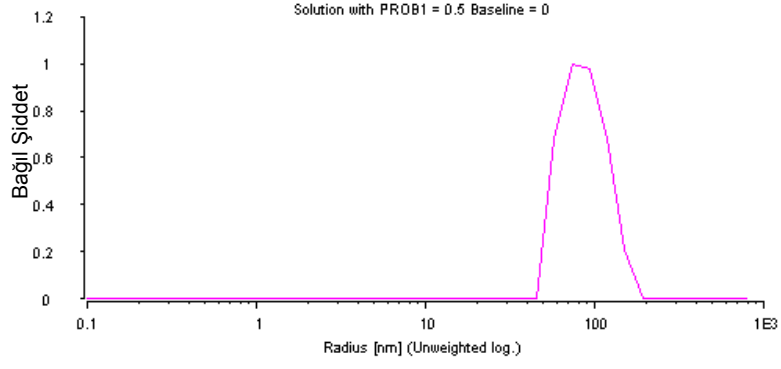
Şekil 4.55: PEG-EEM polimeri



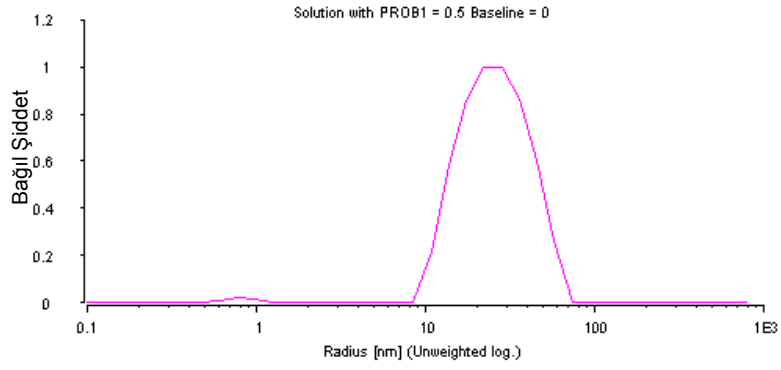
Şekil 4.56: PEG-MA polimeri



Şekil 4.57: MA nano-parçacıklar



Şekil 4.58: EEM nano-parçacıklar



Şekil 4.59: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-parçacıkları

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

SAXS yöntemi ile nano boyutlu yapılar içeren örneklerin saçılma desenlerinden yararlanılarak yapı ile ilgili pek çok bilgiye ulaşmak mümkündür. Günümüzde atomik boyutlardan başlayarak moleküler boyuta, ardından mikro ve nano boyuta kadar yapıya müdahale edilerek istenilen özellikte malzemeler sentezlenebilmektedir. Bu malzemelerin karakterizasyonları SEM, TEM, AFM gibi mikroskobik yöntemlerinin yanında DLS, SAXS ve SANS saçılma yöntemleri ile daha da ayrıntılı yapılabilmektedir. Bu yöntemlerin her birinin olumlu ve olumsuz yönleri sıralanabilir ve kıyaslamaları yapılabilir. Ama asıl önem verilmesi gereken konu, bu yöntemlerin birlikte kullanımı ile gerçek anlamda yapısal karakterizasyon gerçekleştirilebileceğidir. Bu işbirliği, yapılan araştırmalar sonucunda ulaşılan sonuçların doğruluğunun da en önemli göstergesidir. Bu tez kapsamında Üniversitemizde ilk kez SAXS yöntemi ile nano boyutta karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Ayrıca DLS yöntemi ile de çalışma imkanı bulunmuştur.

Tezin ilk kısmında hidrojel örnekler incelenmiştir. Şekil 4.12'de verilen SAXS eğrileri incelendiğinde, dört örneğe ait saçılma şiddetlerinin  $[I(q)]$ , saçılma vektörünün büyüklüğüne ( $q$ ) oldukça farklı bir şekilde bağımlı oldukları görülür. Kitosan katkılanmış (AAm/CH SPIH ve AAm-co-AA/CH SPIH) örneklerin SAXS desenleri, küçük  $q$  bölgesine doğru hafif tümseklerin oluşmaya başladığını göstermektedir. Bu tümseklerin varlığı kristalin yapıya doğru nano boyutlu düzenin arttığının bir göstergesidir. AAm-co-AA/CH SPIH 'nin SAXS deseninde bu tümsek  $q = 0.052 \text{ \AA}^{-1}$  değerine karşılık gelmektedir. Benzer bir gözlem H.S. Mansur ve arkadaşlarının hidrojeller üzerine yapmış olduğu bir çalışmada da karşımıza çıkmaktadır [Mansur *et al*, 2004]. Yapısal sürekliliği bilinen bir polimer matris içinde yerleşmiş kristalin bölgelerin göstergesi olan modele göre, bu kristalin bölgeler arasında bulunan "d" ortalama uzaklıkları hesaplanabilmektedir. Bunun için basit bir hesaplama ile  $d = 2\pi / q_{\max} = 2\pi / 0.052 = 120 \text{ \AA} = 12 \text{ nm}$  değerine ulaşılır. İşlemlerde kullanılan  $q_{\max}$  değeri tümseğin maksimum saçılma şiddeti değerine karşılık gelen saçılma vektörünün büyüklüğüdür. 12 nm olarak belirlenen bu ortalama boyut, nano boyutlu kristalin bölgelerin oluşumuna işaret eder. Bu sonuç, PVA/GA hidrojelinin SAXS deseninden elde edilen sonuç ile uyum içindedir [Mansur *et al*, 2004]. Örnekler farklı olmasına rağmen benzer boyutlu oluşumların varlığı sentezlenen örneklerin ideal çalışmalara doğru götürülebileceğinin bir

göstergesidir. Zira bu nano oluşumların artması ve boyutlarının kontrol altında tutulabilmesi sentezlenen hidrojellerin kalitesine işaret eder. Kitosan katkılı örneklerde gözlenen bu durum kitosan katkıyla nano oluşumun başladığının da bir delilidir. Bu arzu edilen gözlemin yanında istenmeyen durumlar da ortaya çıkabilmektedir. Öyleki, kitosan katkılı örneklerin SAXS eğrilerinde büyük  $q$  bölgesine gidildikçe ( $0.10-0.20 \text{ \AA}^{-1}$   $q$  aralığında), saçılma deseninde dalgalanmaların arttığı görülmektedir. Bunun nedeni ise büyük  $q$  bölgesinde etkin hale gelen inkohherent saçılmalardır [Sinko *et al*, 2006]. Bu saçılmalar AAm-co-AA SPH örneğinin SAXS deseninde de oldukça fazla görülmektedir. Yine inkohherent saçılma kaynaklı olduğu bilinen bu dalgalanmalar, incelenen örneklerin ısı bozunma ölçümleri ile belirlenen sıcaklık sınırları incelendiğinde beklenen bir göstergedir. Isıl bozunmanın başladığı sıcaklıklar arttıkça yapı kendi içinde esnemekte ve elastik davranışından ötürü koherent olmayan saçılmalar artmaktadır. Isıl bozunma ile ilgili sıcaklık ölçüm sonuçlarından, SEM analizi ile ilgili kesimde de verildiği gibi, en büyük ısıl bozulma AAm-co-AA SPH örneğinde görülmektedir. Bu da SAXS analizinden bulunan sonucu desteklemektedir.

Kitosan katkısız örneklerle ilgili SAXS desenlerinde  $q$ 'ya bağımlılık, kitosan katkılı örneklerin desenlerine göre, tipik,  $I(q) = A + \frac{B}{q^{D_f}}$  (power law) bağıntısına uyum göstermektedir. Öyleki, bu bağıntı üç boyutlu nano oluşumların az miktarda olduğu, yapıda bu tür oluşumlar bulunuyorsa da, bu oluşumların kırılmaya başladıklarını ifade etmektedir [Roberts, 2002; Sing, 2003].

SAXS çalışmaları ile elde edilen yapısal parametreler Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

İlk olarak ulaşabileceğimiz yapısal parametre, Guinier yaklaşımından elde edilen jirasyon yarıçapı değerleridir. Bu değerler yapıda bulunan gözeneklerinin büyüklüğünün bir ölçüsüdür. Nano oluşumların iğne şeklinde mi? Düzlemsel mi? Yoksa üç boyutlu kütle dağılımı şeklinde mi? v.b. durumları ise fraktal boyut analizi ile belirlenebilir. Bu analizler için modifiye edilmiş Freltoft form faktörleri kullanılmıştır [Freltoft, 1986; Sinko, 2006]. Bu form faktörü eşitlik (4.4)'de ifade edilmektedir. Bu eşitlikte,  $R$  nano oluşumların karakteristik uzunluklarını,  $\alpha$  ise birim yapının 2.3 değeri civarında sahip olduğu değer ile fraktal benzeri yapıları işaret eden bir parametredir.  $\alpha$  ile fraktal boyut ( $D_f$ ) arasındaki ilişki ise  $D_f = 2(2-\alpha)$

şeklindedir. Yapısal parametrelerin verildiği Çizelge 4.1 incelendiğinde, nano oluşumlar arasındaki korelasyon uzunluklarının 67–287 Å, fraktal boyutların ise 2.8–3.3 aralığında değiştiği görülür. Fraktal boyutlara karşılık gelen sayısal değerlere göre eğer,

\*  $0 < D_f + 1 < 3$  şartı sağlanırsa, yapı üç boyutlu kütle fraktallarından oluştuğu,

\*  $3 < D_f + 1 < 4$ , koşulu için ise yapıda yüzey fraktalları bulunduğu,

\*  $4 \leq D_f + 1$ , olduğu durumda ise, düzgün yüzeyli saçıcıların yapıyı oluşturduğu sonucuna ulaşılabileceğine yapı analizi kısmında değinilmiştir.

Bu duruma göre sonuç, AAm-SPH nin yapısında yüzey fraktallarının baskın olduğu, diğer örneklerin yapısında ise düzgün yüzeyli saçıcıların bulunduğu şeklindedir.

DAB fonksiyonundan elde edilen parametrelerin ayrı ayrı, yapı ile ilgisi aşağıdaki şekilde yorumlanmıştır.

**R<sub>g</sub>**: Gözenek büyüklükleri kitosan katkılı (SPIH) örneklerde küçülmektedir. Bu küçülme AAm-co-AA/CH SPIH örneğinin yapısında diğer SPIH örneğe göre daha kayda değerdir. Vinogradova tarafından yapılan çalışmalarda [Vinogradova, 2004] ifade edildiği gibi nano boyutta elde edilen bu sonuçlar örneklerin mikro boyuttaki yapıları ile ilgili SEM analizleri ile uyum içindedir.

**S<sub>i</sub>**: İç yüzey alanı, nano oluşumun boyutu, korelasyon uzunluğu (mesafesi) ve gözenek iç yüzeyinin girintili çıkıntılı olması ile yakından ilişkilidir. Şekil 4.13'e göre oluşum sayısının artması, korelasyon mesafesinin küçülmesi, R<sub>g</sub> değerlerinin küçülmesi ve yüzeylerdeki girintili çıkıntılı görünümün artması S<sub>i</sub> değerini büyütecektir. Gözenek büyüklüğü küçüldükçe korelasyon mesafesi artarsa bu durum gözenek sayısında azalmaya ve iç ara yüzey alanında da düşüşe neden olacaktır. Bu açıklamalar en az 4 parametre ile ilgili olduğu için her bir örnek için farklı yorumlar yapılabilir. Özetle, S<sub>i</sub> değerleri en çok gözenekli yapının girintili çıkıntılı olmasından etkilenmektedir. Gözenekli nano yapılar, kitosan katkılı olduğunda oluşan çapraz hidrojen bağları ile daha esnek forma girerler yani girintili çıkıntılı form azalır ve gözeneklerin etrafı daha düzgün gerilmiş polimer

yapı ile çevrelenir. Bu sonuç, yani, çapraz hidrojen bağı oluşumu ile benzer büzülmenin iç yüzey alanını azaltması durumu, Craievich tarafından da belirtilmektedir [Craievich, 2002]. Yapıdaki bu tür büzülmeler daha kararlı kristalin yapıya doğru kaymayı ifade eder. Sonuç olarak kitosan katkılama yapılan örneklerde azaldığı belirlenen (Çizelge 4.1)  $S_i$  yüzey alan değerleri, kitosan katkılama ile çapraz hidrojen bağlarının yapıda oluştuğuna ve daha düzgün daha gerilmiş gözenek yüzeylerine işaret eder.

$\Delta\rho$ : Gözenekleri dolduran hava ile onları çevreleyen polimer yapı iki farklı fazdan oluşan bir saçıcı sistem olarak kabul edilir. Bu tür yapılarda kontrast elektron yoğunluğu, iki faz için, birim hacimdeki elektron sayılarının farkına karşılık gelir. Kitosan katkılı yapılarda moleküler yapı büyüdüğünden (atom ağırlığı artışı için) ayrıca çapraz bağlanmalarla yapı daha küçük hacme yığıldığı için bu parametrede artış beklenmektedir. AAm/CH SPIH ye ait sonuçta olduğu gibi. Oysa II. Grup örnek için bu sonuç farklı gözlemlenmiştir. Yani kitosan katkılama yapıldığında kontrast elektron yoğunluğu azalmıştır. Bunun nedeni ise nano oluşumlar arası korelasyon mesafesinin bu grupta daha büyük olması ile açıklanabilir. Moleküler yapı büyük olmasına karşın daha geniş hacme yayılmıştır ve çapraz bağlanma artsa bile yapıda kristalinite arttığı için tek yönlü büzülmeler olmamakta ve fark elektron yoğunluğu hidrojenlerin de paylaşımı ile daha da küçülmektedir.

$\phi$ : Kesirsel hacim aslında gözenekliliğin en önemli ölçülerinden biridir. Gözenek büyüklüğü azalır, korelasyon mesafesi artarsa birim hacimde havaya oranla polimer bölgeler daha fazla yer kaplar. Böylece polimere karşılık gelen hacim kesri I.Grup yapıda olduğu gibi artar. İkinci grup incelendiğinde kitosanlı yapıda gözenek büyüklüğünün, korelasyon mesafesi ile birlikte azalması daha fazla oranda gözenekli yapıya neden olur. Yani örneğin gözenekliliği artar. Bu nedenle polimer hacim kesrinin bu örnek grubunda azalması beklenen bir sonuçtur.

**Fon (geri plan saçılma etkisi):** Örneklerin termal bozunma sınırı bu saçılma etkisi ile doğrudan ilişkilendirilebilir. Kitosan katkılama ile yapı daha gergin hale getirildiğinden, X-ışınları ile etkileşen yapı saçılmanın yanında çapraz bağlanmalara da zarar verecek ve içyapıyı büyük  $q$  bölgesinde bozmaya başlayacaktır. Kitosan katkısız örnekler katkılı örneklerle kıyasla daha girintili

çıkıntılı iç yüzey formuna sahip olduklarından yüksek sıcaklıklara karşı daha dayanıklı olabilirler.

Tezin ikinci kısmında manyetik nano-parçacıklar ve bu parçacıkların PEG-EEM ve PEG-MA polimerleri ile kaplandığı kolloidal sistemler incelenmiştir. SAXS incelemesinden elde edilen sonuçlara göre manyetik nano-parçacıkların şeklinin elipsoid olduğu bulunmuştur. Bu elipsoid parçacıklar için belirlenen jirasyon 21.1 nm, Guinier 19.7 nm ve Porod 20.8 nm yarıçapları kendi aralarında uyum içindedir. Bu sonuçlar aynı zamanda DLS 25.3 nm ve Zeta-Sizer 25.5 nm ile alınan ölçümlerle de uyumludur.

EEM nano-parçacıkları için SAXS deseninden ulaşılan sonuçlar şöyledir. Guinier yarıçapı 26.4 nm, Porod yarıçapı 26.7 nm bulunurken jirasyon yarıçapı 79.7 nm olarak hesaplanmıştır. Bunun nedeni Guinier yarıçapı ve Porod yarıçapı bilgilerinin en küçük ve en yoğun bölümü algılamalarıdır. Yani, Guinier ve Porod yarıçapları elektron yoğunluğu fazla olan  $Fe_3O_4$  nano-parçacıklarına daha duyarlı sonuç vermektedir. Jirasyon yarıçapı değerinin büyük olması ayrıca, birden fazla nano oluşumun bir araya gelmesiyle dinamik davranış göstermeleri sonucunda algılanan yapılara da karşılık gelebilir veya kaplanan polimer tabakanın etkisinin göstergesi de olabilir. Polimer kaplı örneklerin Porod yarıçapları,  $Fe_3O_4$  çekirdeklerinin Porod yarıçapına nispeten daha büyük bulunmuştur. Porod yaklaşımında farklı fazlara sahip ortamlar hakkında bilgi alınabildiğine göre, çekirdeğin üzerine kaplanan polimerin, Porod yarıçapına bu şekilde etki etmesi beklenen bir sonuçtur. Deneysel verinin kuramsal sonuçlarla uyumundan elde edilen sonuçlara göre EEM örneğinin, çubuk benzeri elipsoid şeklinde oluşumlar içerdiği belirlenmiştir. Jirasyon yarıçapı 79.7 nm olarak bulunmuştur ve bu değer hem Zeta Sizer hem de DLS ölçümü sonuçları ile uyumludur. Zeta Sizer ile elde edilen sonuç 83.5 nm iken, DLS ile ölçülen yarıçap 81.0 nm olarak bulunmuştur [Çizelge 4.3].

MA nano-parçacıklar için SAXS ölçümleri deney sisteminin izin verdiği ölçüm sınırlarında alınmıştır. SAXS kamerası, boyutları maksimum 200 nm'ye kadar olan parçacıkların karakterizasyonu için idealdir. Buna rağmen yine de elde edilen sonuçlar diğer yöntemlerle elde edilenlerle uyumludur. SAXS deseninden ulaşılan sonuçlara göre, Guinier yarıçapı 28.8 nm, Porod yarıçapı 26.7 nm ve jirasyon

yarıçapı 99.1 nm dur. Benzer açıklamalar bu örnek için de geçerlidir. Guinier yarıçapları, hem Table Curve programı ile manuel olarak hem de GNOM programıyla otomatik olarak hesaplatılmıştır. Bu sonuçların aynı çıkmaları hesaplamalardaki doğruluğun göstergesidir.

Deneysel verinin, kuramsal olarak hesaplanan veriler ile uyuşumundan elde edilen sonuçlara göre, MA örneğinin disk benzeri elipsoid şeklinde yapılardan oluştuğu söylenebilir. Bu örnek için, jirasyon yarıçapı 99.1 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuç Zeta Sizer ile alınan ölçümlerle uyumludur. DLS ölçümünde ise bu uyumluluk yakalanamamıştır. Bunun nedeninin DLS ölçümlerinde kullanılan örneklerin konsantrasyonundaki farklılığa ve parçacıkların yöneliminin örnek içinde büyük çoğunlukla kısa yarıçap doğrultusunda olabileceği ihtimalidir. Ayrıca parçacıkların boyut dağılımlarının homojen olmaması da bu sonucu yaratmış olabilir. Çoklu dağılım indeksine bakıldığında en yüksek değer bu örneğe aittir. Bu durumda homojen boyut dağılımının bu örnek için düşük olduğunun göstergesidir. Ayrıca SAXS ölçümlerinden bir yıl sonra DLS ölçümleri yapıldığı için örneklerde bozunmanın başladığı da düşünülebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Als-Nielsen J., McMorrow D, 2000, Elements of Modern X-ray Physics, John Wiley & Sons, New York
- Box G.E.P., Hunter W.G., Hunter J.S., 1978, Statistics for Experimenters, John Wiley & Sons.
- Butter, K., 2003, Iron(oxide) ferrofluids: synthesis, structure and catalysis, Thesis for Doctor of Philosophy, University of Utrecht, p176
- Chen, J., Park, H., Park, K., 1999, Synthesis of superporous hydrogels: Hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties, J. Biomed. Mater. Res. 44, 53–62.
- Cho, E.K., Kwon H.T., Cho, E.M., Song, Y.S., Sohn K.Y., Park, W.W., 2007, The control of nano-grain size and magnetic properties of  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{16}\text{B}_7\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  soft magnetic powder cores. Materials Science and Engineering: A, Volumes 449-451, p368-370
- Clark J. C., 1987, Microstructure of Physically Crosslinked Polymer Gels, Thesis for Doctor of Philosophy, Faculty of the Graduate School, University of Minnesota, p311
- Craievich A.F., 2002, Materials Research Vol. 5. No1., 1-11
- Draper, N., Smith H., 1966, Applied Regression Analysis, John Wiley & Sons.
- Debye, P., 1915. Zerstreuung von röntgenstrahlen. Scattering from noncrystalline substances. Ann. Phys. 46, 809–823.
- Debye, P., Anderson, R., Brumberger, H., "Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application," J. Appl. Phys. 28 (6), 679 (1957).
- Debye, P., Bueche, A. M., 1949, "Scattering by an Inhomogeneous Solid," J. Appl. Phys. 20, 518
- Dyson, N. A., 1973, X-rays in atomic and nuclear physics. Longman
- Flannery B.P., Teukolsky S.A., and Vetterling W.T., 1988, Numerical Recipes in C, Cambridge University Press.
- Freltoft T., Kjems J.K., Sinha S.K., 1986, Phys. Rev. B. Vol. 33, 269-78;
- Georgia G.C., Papaefthymiou C., 2004, Nanometer size clusters and particles: a comparative study of magnetic behavior. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volumes 272-276, Supplement 1, May 2004, pE1227-E1229
- Glatter O., Kratky O., 1982, Small Angle X-Ray Scattering, Academic Press, London

- Graham, T., 1861, *Phill. Trans. Roy. Soc.*, 151,183
- Guinier, A., Fournet, G., 1955, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley,  
New York
- Kabak, M., 2004, *X-Işınları Kristalografisi*, Bıçaklar Kitabevi
- Kotlarchyk, M.; Chen, 1983, S.-H. *J. Chem. Phys.*, 79, 2461.
- Krane, Kenneth S., 1998, *Introductory Nuclear Physics*, John Willey&Sons, New York
- Li, L., 2005, *Structural Analysis of Cylindrical Particles by Small Angle X-ray Scattering*, *Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.) in Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth*, p126
- Lin, C., Wang C., Chen I., 2006, Magnetic behavior of core–shell particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 304, Issue 1, September 2006, p e34-e36
- Lloyd, D. J., 1926, *The Chemical Catalog Co., Colloid Chemistry*; Alexander, J. Ed.; New York; Vol. 1, p767.
- Mansur H.S., Orefice L.R., Mansur A.A.P., 2004, *Polymer*, Volume 45, 7193-7202
- Martin J.E., and Hurd A. J., 1987, *Scattering from Fractals*, *J. Appl. Cryst.*, 20, 61-78
- Qiu Y., Park K., 2003, Superporous IPN hydrogels having enhanced mechanical properties. *AAPS Pharm Sci Tech*, 406-12.
- Roberts M.J., Bently M.D., Haris J.M., 2002, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 54, 459-476
- Roe, R. J., 2000, *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, Oxford
- Sayar, F., Guven, G., Piskin E., 2006, Magnetically loaded poly(methyl methacrylate- co-acrylic acid) nano-particles, *Colloid Polym. Sci.*, 284, 965
- Seber G.A.F., Wild C.J., 1989, *Nonlinear Regression*, John Wiley & Sons.
- Shamim, N., Hong, N., Hidajat K. and Uddin M.S., 2007, Thermosensitive polymer coated nanomagnetic particles for separation of bio-molecules. *Separation and Purification Technology*, Volume 53, Issue 2, 25, p164-170
- Shrager, Richard, 1972, *Quadratic Programming for Nonlinear Regression*, *Communications of the ACM*, v. 15, pp. 41-45.

- Shrager, Richard, 1970, Nonlinear Regression With Linear Constraints: An Extension of the Magnified Diagonal Method, Journal of the Association for Computing Machinery, v. 17, pp. 446-452.
- Sing T.J., Bhat S.V., 2003, Bull. Matter. Sci., 26(7), 707-714
- Sinko K., Torma V., Paszli I., 2006, Characterization of Porous Nanostructures, Materials Science Forum Vols. 514-516 pp.1191-1195
- Svergun D., 1992, J.Appl. Cryst. 25, 495-503
- Svergun, D. I., 1987, Structure Analysis by Small-angle X-ray and Neutron Scattering, Plenum Pres, New York.
- Yin L., Fei L., Cui F., Tang C., Yin C., 2007, Superporous hydrogels poly(acrylic acid-co-acrylamide) /O-carboxymethyl chitosan interpenetrating polymer networks. Biomaterials; 28: 1258-66.
- Vinogradova E., Moreno A., Lara V.H., Bosch P., 2004, Multi-fractal imaging and structural investigation of silica hydrogels and aerogels, Silicon Chem. 2: 247-254
- Weiss R., 2007, Polimeric and Self-Assembled Gels, ICMR Summer Program, UCSB, USA.

#### Web Siteleri

L.I.O.N.S. : Small-Angle X-Ray Scattering,  
<http://iramis.cea.fr/scm/lions/techniques/saxs/>

General Theorems in Small Angle Scattering,  
[http://whisky.ill.fr/events/bombannes/Spalla\\_Bombannes04.pdf](http://whisky.ill.fr/events/bombannes/Spalla_Bombannes04.pdf)

## EKLER

### DAB

Function F1(h,r)

Variable h,r

Variable hr=h\*r

return (1+(hr)^2)

End

Function F2(f)

Variable f

return (f\*(1-f))

End

Function ItotalBL(coef,h)

// 0 background, 1 a ,2 rg, 3 f1, 4 contrast

Wave/d coef;Variable/d h

Variable radpar1=coef[2]

Variable fi=coef[3]

Variable temp1=8\*3.14\*(coef[1]^3)\*coef[4]\*(F2(fi))\*(1/(F1(h,radpar1))^2)

return coef[0]+temp1

End

### FRELTOFT

Function F1(h,r)

Variable h,r

Variable hr=h\*r

return (1+0.47\*(hr)^2) END

Function ItotalBL(coef,h)

// 0 background, 1 alpha, 2 rg, 3 N, 4 p(jel)

Wave/d coef;Variable/d h

Variable radpar1=coef[2]

Variable temp1=coef[3]\*((coef[4]-0.14)^2)\*(1/(F1(h,radpar1)^(2+coef[1])))

return coef[0]+temp1

End

## ÖZGEÇMİŞ

### İLETİŞİM BİLGİLERİ

Adı Soyadı: Pınar BATAT  
Doğum tarihi: 08 Ekim 1982  
Doğum yeri: Erzurum/Türkiye  
Adres: Hacettepe Üniversitesi,  
Mühendislik Fakültesi,  
Fizik Mühendisliği Bölümü,  
Beytepe, 06800, Ankara, Türkiye  
Telefon: 0090-312-2976764  
Email: batat@hacettepe.edu.tr

### ÖĞRENİM

Yüksek Lisans, X-Işınları, Fizik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Hacettepe Üniversitesi, 06800, Ankara, Türkiye  
Tez konusu: Bazı Polimer Kaplanmış Manyetik Nano Çekirdeklerin ve Bazı Hidrojellerin SAXS methodu kullanılarak incelenmesi

Yüksek Lisans (Tezsiz), Fizik Eğitimi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Eğitimi Bölümü, Eğitim Fakültesi, Hacettepe Üniversitesi, 06800, Ankara, Türkiye

Lisans, Fizik Eğitimi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Eğitimi Bölümü, Eğitim Fakültesi, Hacettepe Üniversitesi, 06800, Ankara, Türkiye

### DENEYİM

Araştırma Görevliliği, Hacettepe Üniversitesi, 2006-

### SUNUMLAR

- Pınar Batat, Manfred Kriechbaum, Semra İde, Güldem Güven, Filiz Sayar, Erhan Pişkin, *Polimer Kaplanmış Manyetik Nano Parçacıkların SAXS Metoduyla İncelenmesi ve Yarı Deneysel Ab-Initio Yöntemiyle Modellenmesi*, Ulusal Yoğun Madde Günleri, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- P. Batat , S. İde , M. Kriechbaum , T. T. Demirtas , M. Gumusderelioglu, *SAXS Studies on Some Hydrogels*, International Center of Material Research Summer School on Polymeric and Self-Assembled Gels, University of California, Santa Barbara, California, US.
- P. Batat, E. Umut , *Biological Materials Including NanoStructures*, Yüksek Lisans Öğrencileri İçin Çalıştay, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- P. Batat and S. Bayarı, *Vibrational frequencies and structure of Pental sodium by Semi-Empirical, Hartree-/Fock, and density functional methods*. World Year of Physics 2005, Turkish Physical Society Fourth International Physics Student Congress and Festival, İzmir, Turkey.

### YAYINLAR

P. Batat and S. Bayarı, *Vibrational frequencies and structure of Pental sodium by Semi-Empirical, Hartree-/Fock, and density functional methods*. World Year of Physics 2005, Turkish Physical Society Fourth International Physics Student Congress and Festival, İzmir, Turkey. (in proceeding booklet)